



Susana Sequeira Simão

Licenciatura em Engenharia do Ambiente

**Valorização energética de lamas resultantes do
processo de produção de pasta e papel numa caldeira
de leito fluidizado**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre
Energia e Bioenergia

Orientador: Pedro Abelha, Doutor, LNEG
Co-orientador: Nuno Lapa, Professor Doutor, FCT

Presidente: Professor Doutor Nuno Lapa
Arguente: Professor Doutor Daniel Vaz
Vogal: Doutor Pedro Abelha

Título: Valorização energética de lamas resultantes do processo de produção de pasta e papel numa caldeira de leito fluidizado

Autor: Susana Sequeira Simão

Copyright © A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao Doutor Pedro Abelha, pela orientação deste trabalho. Pelo apoio durante a parte prática inicial, pela realização dos ensaios de combustão e pelas informações fornecidas, relativas aos ensaios. Pela partilha de conhecimento, disponibilidade, paciência e apoio durante o desenvolvimento da parte escrita deste trabalho.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa por ter aceite ser co-orientador deste trabalho, por todo o apoio e incentivo constantes, essenciais para a conclusão do mesmo. Por todos os comentários e disponibilidade permanentes durante o desenvolvimento da parte escrita.

Ao Mestre Rui Barbosa, Investigador da Unidade de Biotecnologia Ambiental, pelo apoio durante os trabalhos experimentais realizados no Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, da Faculdade de Ciências e Tecnologia e pela disponibilização dos dados relativos aos trabalhos práticos efectuados. Pela disponibilidade e comentários ao desenvolvimento da parte escrita deste trabalho.

À Doutora Helena Lopes, à Mestre Márcia Freire e à Mestre Margarida Galhetas pela disponibilização de dados referentes à caracterização dos combustíveis, cinzas e lixiviados de cinzas.

À Eng.^a Ana Teresa Crujeira e ao Mestre David Araújo pelo apoio na realização dos trabalhos de medição de efluentes atmosféricos dos ensaios de combustão.

Ao Eng.º José Luís Carvalho, ao Eng.º José Maria Guimarães e ao Técnico Florestal António José Rebelo pela disponibilização e entrega da biomassa florestal para a realização dos ensaios de combustão.

Ao Mestre Luís Machado e Mestre Gabriel Sousa pela disponibilização e entrega das lamas para a realização dos ensaios de combustão.

Sumário

Em Portugal, no sector da indústria de pasta e papel são produzidas em média, cerca de 300 mil toneladas/ano (matéria húmida) de lamas. O recurso à prática de procedimentos adequados e sustentáveis de gestão destes resíduos, garante a redução de custos, o aumento da vida útil dos aterros industriais, a redução das fragilidades potenciais dos passivos ambientais e maiores garantias de cumprimento das exigências legais.

Face às outras alternativas de gestão, a combustão, como destino final das lamas, surge como uma alternativa atractiva e apresenta, as seguintes vantagens:

- Possibilidade de aproveitamento de energia por recuperação do calor da combustão;
- Redução do volume final de material a tratar (cinzas), baixando consequentemente os custos de manuseamento, preparação e transporte das lamas;
- Destruição dos compostos orgânicos.

O presente trabalho teve como principal objectivo a verificação da viabilidade técnica da valorização energética de lamas resultantes do processo de produção de pasta e papel, através da sua co-combustão com resíduos florestais, os quais são normalmente incinerados neste tipo de indústrias, em caldeiras de leito fluidizado, para produção de energia.

Para tal, foram realizados quatro ensaios de combustão de biomassa numa caldeira de leito fluidizado borbulhante, à escala piloto com incorporação de percentagens mássicas variáveis de lamas: 100% de biomassa; 100% biomassa com 20% de lamas secundárias; 80% de biomassa com 10% de lamas primárias e 10% de lamas secundárias; e 90% de biomassa com 5% de lamas primárias e 5% de lamas secundárias.

Verificou-se que a incorporação de lamas primárias e secundárias parece não ter afectado significativamente o valor da eficiência de conversão de combustível a qual ficou acima dos 99% em todos os ensaios.

Face aos resultados obtidos verificou-se que a incorporação de lamas no processo de combustão de biomassa, em percentagens baixas (5-10% m/m) pareceu não afectar significativamente a qualidade das cinzas resultantes e dos efluentes atmosféricos. Para os lixiviados obtidos registaram-se algumas variações significativas, destacando-se a ecotoxicidade identificada nos lixiviados das cinzas do 1º e do 2º ciclone, resultantes dos ensaios realizados com lamas primárias.

Palavras-chave: Lamas, indústria de celulose, biomassa florestal, combustão, leito fluidizado

Abstract

The pulp and paper industry produces an average of about 300 thousand tons/year (wet matter) of sludge. The use of appropriate procedures and practice of sustainable management of waste, ensure not only cost reductions but also increases the service life of landfills, reduces the potential weaknesses of environmental liabilities and gives better assurance of compliance with legal requirements.

Considering other alternatives of waste management, combustion, as the final destination of sludge, emerges as an attractive alternative and has the following advantages:

- Possibility of using the energy released in combustion;
- Reduce significantly the final volume of material to be treated (ashes), thus lowering the costs of handling, preparation and transport;
- Destruction of organic compounds.

The main goal of this work was to verify the technical feasibility of energy recovery from pulp and paper sludge, through its co-combustion with forest residues, which are normally incinerated in a fluidized bed reactor to produce energy.

To this end, four tests of biomass combustion were performed in a bubbling fluidized bed reactor, pilot scale, with incorporation of varying massic percentages of the two types of sludge: biomass 100%, 100% biomass with 20% secondary sludge, 80% biomass with 10% of primary sludge and 10% secondary sludge; 90% biomass, 5% primary sludge and 5% secondary sludge.

It was found that the incorporation of primary and secondary sludge does not seem to have significantly affected the fuel conversion efficiency which was above 99% in all trials.

The results obtained show that the addition of sludge in the combustion process of biomass in low percentages (5-10% m/m) does not seem to significantly affect the quality of the resulting ash and atmospheric effluents. For the leachate obtained there have been some significant changes, highlighting the ecotoxicity identified in leachate from the ashes of the 1st and 2nd cyclone, resulting from tests conducted with primary sludge.

Keywords: Sludge, pulp industry, forest biomass, combustion, fluidized bed.

ÍNDICE DE MATÉRIAS**AGRADECIMENTOS** **V****SUMÁRIO** **VII****ABSTRACT** **IX****ÍNDICE DE MATÉRIAS** **XI****ÍNDICE DE FIGURAS** **XIII****ÍNDICE DE TABELAS** **XV****LISTA DE NOTAÇÕES** **XVII****1. INTRODUÇÃO** **1****1.1. PROBLEMÁTICA ASSOCIADA ÀS LAMAS** **1****1.2. DESTINOS POSSÍVEIS: SITUAÇÃO ACTUAL E ENQUADRAMENTO LEGAL** **3****1.2.1. ATERRO** **4****1.2.2. VALORIZAÇÃO AGRÍCOLA** **6****1.2.3. COMPOSTAGEM** **8****1.2.4. COMBUSTÃO** **12****1.3. OBJECTIVOS** **15****1.4. ESTADO DE ARTE** **16****2. MATERIAIS E MÉTODOS** **19****2.1. COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS** **19****2.1.1. BIOMASSA** **19****2.1.2. LAMAS** **19****2.2. ENSAIOS DE COMBUSTÃO** **22****2.3. REACTOR** **24****2.4. MATERIAL DO LEITO** **26****2.5. MATERIAIS UTILIZADOS, RESÍDUOS RESULTANTES E EFLUENTES ATMOSFÉRICOS** **26****2.5.1. METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS** **27****2.5.2. METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS** **28****2.5.3. METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO** **29****2.5.4. METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DOS EFLUENTES ATMOSFÉRICOS** **31****3. ANÁLISE DE RESULTADOS** **33**

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS	33
3.2. PERFIL DE TEMPERATURA NO LFB	37
3.3. EFLUENTES SÓLIDOS DA COMBUSTÃO - CINZAS	38
3.3.1. DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS CINZAS PRODUZIDAS	38
3.3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DO LEITO	39
3.3.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DO 1º CICLONE	43
3.3.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS DO 2º CICLONE	47
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS DAS CINZAS	50
3.5. ENSAIO ECOTOXICOLÓGICO - LIXIVIADOS	58
3.6. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS	59
3.6.1. INTRODUÇÃO	59
3.6.2. CO	60
3.6.3. NOX	60
3.6.4. SO ₂	62
3.6.5. PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO	64
3.6.6. COMPOSTOS HALOGENADOS	65
3.6.7. METAIS PESADOS	65
 4. CONCLUSÃO	 67
 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 71
 ANEXOS	 75
 SÍNTESE DO ENQUADRAMENTO LEGAL DAS OPERAÇÕES DE VALORIZAÇÃO AGRÍCOLA DE LAMAS 75	
SÍNTESE DO ENQUADRAMENTO LEGAL DAS OPERAÇÕES DE GESTÃO DE LAMAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de resíduos sólidos na indústria papelreira, por tipo de resíduo, entre 1999 e 2008 (CELPA, 2009)	2
Figura 2 – Investimentos do sector de produção de pasta, papel e cartão, segundo os domínios de ambiente (INE, 2009)	3
Figura 3 – Custos e perdas do sector de produção de pasta, papel e cartão, segundo os domínios de ambiente (INE, 2009)	3
Figura 4 – Esquema do fluxo de materiais numa fábrica de produção de pasta e papel	4
Figura 5 – Esquema das zonas de estabilização e de maturação	9
Figura 6 – Destino dos resíduos sólidos produzidos na indústria nacional de pasta, papel e cartão (CELPA, 2009)	11
Figura 7 – Estilha de pinho de árvore inteira	19
Figura 8 – Lamas primárias	21
Figura 9 – Lamas secundárias	21
Figura 10 - Esquema simplificado do rector LFB	24
Figura 11 – PCS e PCI dos combustíveis utilizados (base seca)	34
Figura 12 – Humidade dos combustíveis utilizados, tal como recebidos	34
Figura 13 – Resultados da análise imediata aos combustíveis utilizados (base seca)	35
Figura 14 – Caracterização de metais pesados nos combustíveis utilizados- Mn, Zn e Ba (base seca)	35
Figura 15 – Caracterização de metais pesados nos combustíveis utilizados – Cu, Ni, Pb e Cr (base seca)	36
Figura 16 – Caracterização de metais pesados nos combustíveis utilizados – As e Hg (base seca)	36
Figura 17 – Variação da temperatura no rector nos 4 ensaios de combustão	37
Figura 18 – Variação da concentração de Ca, Fe, K, Mg, Na e P nas cinzas do leito (base seca)	40
Figura 19 – Variação da concentração de Cr, Mn e Zn nas cinzas do leito (base seca)	42
Figura 20 – Variação do pH para os 4 ensaios, nos lixiviados das cinzas do leito, 1º e 2º Ciclone	50
Figura 21 – Variação da condutividade para os 4 ensaios, nos lixiviados das cinzas do leito, 1º e 2º Ciclone	51
Figura 22 – Variação da concentração de As nos lixiviados de cinzas	56
Figura 23 – Variação da concentração de Cr nos lixiviados de cinzas	56
Figura 24 – Variação da concentração de Mo nos lixiviados de cinzas	57
Figura 25 – Variação da concentração de Ba nos lixiviados de cinzas	58
Figura 26 - Variação da concentração de O ₂ e CO ₂ por ensaio de combustão	59
Figura 27 – Comparativo das emissões NO ₂ max e NO _x emitido com a percentagem de conversão de N em NO _x	61
Figura 28 – Comparativo da variação das emissões de NO _x e da conversão de N em NO _x com o teor de N nos combustíveis	62
Figura 29 - Comparativo das emissões SO ₂ max e emitido com a percentagem de retenção de S	63
Figura 30 – Comparativo da razão molar Ca/S e Ca-1,5P/S com a percentagem de retenção de S	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Estratégia nacional para a redução dos resíduos urbanos biodegradáveis destinados aos aterros (D.L. nº152/202)	5
Tabela 2 – Dimensionamento das zonas de estabilização e de maturação	10
Tabela 3 – Matriz de avaliação de tecnologias de produção e valorização energética	13
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens das diversas opções de gestão de lamas	15
Tabela 5 – Algumas fábricas do sector da celulose que integram lamas no processo de combustão em caldeiras de leito fluidizado borbulhante (CANMET, 2005)	16
Tabela 6 - Estratégias de dimensionamento da caldeira para controlo de poluentes (Adaptado de Babcock & Wilcox, 1998)	17
Tabela 7 – Composição mássica do combustível nos ensaios realizados	22
Tabela 8 – Condições de operação dos ensaios de combustão realizados	23
Tabela 9 – Caracterização do reator de leito fluidizado utilizado nos ensaios de combustão (adaptado de Araújo, 2008)	25
Tabela 10 - Composição química da areia utilizada no leito	26
Tabela 11 - Síntese da caracterização efectuada aos diversos materiais	26
Tabela 12 – Metodologia de ensaios de caracterização dos combustíveis (biomassa e lamas primárias e secundárias)	27
Tabela 13 – Metodologia de ensaios de caracterização das cinzas	29
Tabela 14 – Metodologia de ensaios de caracterização dos lixiviados	30
Tabela 15 - Metodologia de análise de efluentes atmosféricos	31
Tabela 16 – Caracterização da biomassa e das lamas utilizadas nos ensaios de combustão	33
Tabela 17 – Distribuição relativa das cinzas obtidas nas três correntes (leito, 1º e 2º ciclone) nos quatro ensaios	38
Tabela 18 – Caracterização química das cinzas do leito	39
Tabela 19 – Concentração de metais pesados nas cinzas do leito	40
Tabela 20 – Comparativo dos valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola, com os valores de concentração obtidos para as cinzas do leito	42
Tabela 21 – Caracterização química das cinzas do 1º ciclone	43
Tabela 22 – Percentagem dos diferentes elementos nas cinzas dos três combustíveis	44
Tabela 23 – Concentração de metais pesados nas cinzas do 1º ciclone	46
Tabela 24 – Caracterização química das cinzas do 2º ciclone	47
Tabela 25 – Concentração de metais pesados nas cinzas do 2º ciclone	49
Tabela 26 – Caracterização COD nos lixiviados de cinzas	52
Tabela 27 – Variação da concentração de Cl^- , F^- , SO_4^{2-} e NO_3^- nos lixiviados de cinzas	52
Tabela 28 – Caracterização do Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si nos lixiviados de cinzas	53
Tabela 29 – Concentração de metais pesados nos lixiviados de cinzas	55
Tabela 30 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados de cinzas resultantes dos ensaios de combustão	58
Tabela 31 – Classificação da ecotoxicidade dos lixiviados de cinzas	59
Tabela 32 – Comparativo da concentração de CO, NO _x , SO ₂ e COV com os valores limites de emissão estipulados para uma caldeira de leito fluidizado de uma fábrica de produção de pasta e de papel ⁽¹⁾	60
Tabela 33 – Eficiência de conversão dos combustíveis nos 4 ensaios	60
Tabela 34 – Comparativo da concentração de partículas totais suspensas presentes nos efluentes atmosféricos do LFB e os valores limites de emissão estipulados para a caldeira de leito fluidizado de uma fábrica de produção de pasta e de papel ⁽¹⁾	64

Tabela 35 – Concentração de compostos halogenados presentes nos efluentes atmosféricos do LFB⁽¹⁾	65
Tabela 36 – Concentração de metais pesados presentes nos efluentes atmosféricos do LFB (1)	65
Tabela 37 – Evolução histórica do enquadramento legal da valorização agrícola de lamas	75
Tabela 38 – Legislação e regulamentação aplicável à actividade de gestão de lamas	76
Tabela 39 – Regulamentação e legislação aplicável por actividade de gestão de lamas	76

Lista de notações

CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CELPA	Associação da indústria papelreira
COD	Carbono orgânico dissolvido
COV	Compostos orgânicos voláteis
ENRRUBDA	Estratégia nacional para a redução dos resíduos biodegradáveis destinados aos aterros
LD	Limite de detecção
LER	Lista europeia de resíduos
LFB	Leito fluidizado borbulhante
LNEG-UEZ	Laboratório Nacional de Energia e Geologia – Unidade Emissões Zero
L ₁ ^a	Lamas primárias
L ₂ ^a	Lamas secundárias
LQ	Limite de quantificação
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PPMV	Partes por milhão em base volúmica
PTS	Partículas totais em suspensão
RUB	Resíduos urbanos biodegradáveis
VLE	Valor limite de emissão

1. Introdução

1.1. Problemática associada às lamas

Ao conjunto de entidades relacionadas com a produção de pasta para papel e dos diferentes tipos de papel designa-se, habitualmente, por Indústria Papeleira. Na prática, a actividade desta indústria integra quase todo o ciclo de vida dos produtos de papel, estando envolvidas as actividades desde a produção de matérias-primas (gestão e produção florestal), até ao tratamento dos produtos no fim de vida (através de reciclagem ou valorização energética de papel usado) (CELPA, 2009).

A actividade principal desta indústria passa pelas várias etapas do processo produtivo do papel e inicia-se com a produção de madeira (a indústria papeleira portuguesa é responsável pela gestão directa de cerca de 180.000 ha de floresta), a sua exploração e transformação em pasta para papel e a transformação de pasta em diferentes tipos de papel.

A este circuito principal acrescem diversas actividades de apoio ou de suporte à actividade principal, das quais se destaca, para este trabalho, a separação e tratamento de resíduos sólidos, em particular os da fracção sólida das lamas do processo de produção de pasta e de papel. Apesar de não resultarem resíduos considerados perigosos, são geradas quantidades consideráveis de resíduos sólidos. Nesse sentido, a maior parte das unidades possui aterros controlados para a deposição segura destes resíduos, assim como dispõe de mecanismos para a sua separação por tipos, o que permite o tratamento, a reciclagem, a reutilização ou a valorização energética de parte dos resíduos produzidos, minimizando, assim, os impactes ambientais que daí derivam e contribuindo, deste modo, para a redução da necessidade de deposição em aterro e dos custos associados.

Os resíduos de madeira e do descasque de madeira constituem a maior fatia de produção de resíduos, seguida da produção de lamas (Figura 1). Em Portugal, em média, são produzidas cerca de 300 mil toneladas/ano (matéria húmida) de lamas no sector da Indústria de pasta e papel.

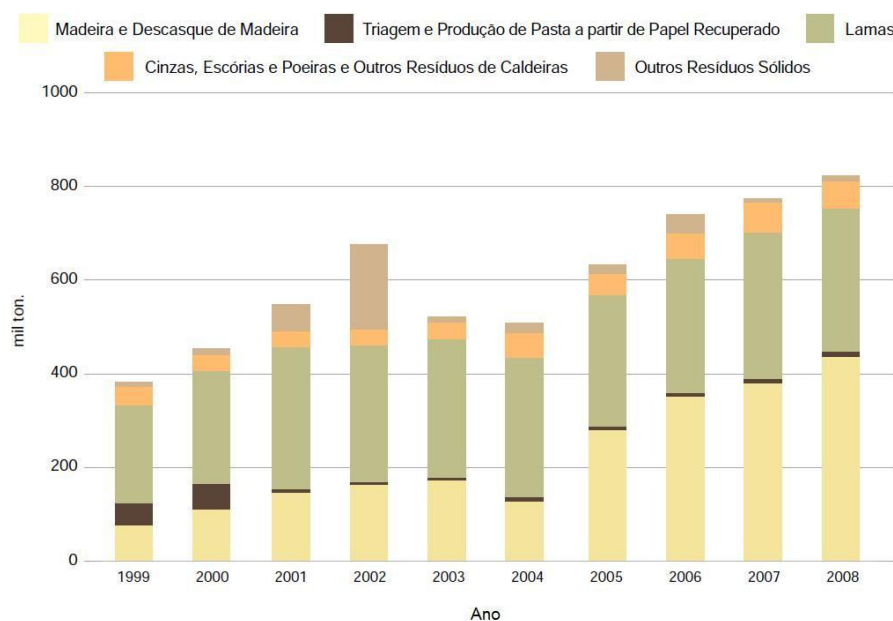


Figura 1 – Produção de resíduos sólidos na indústria papelreira, por tipo de resíduo, entre 1999 e 2008 (CELPA, 2009)

Do ponto de vista financeiro, o tratamento e a deposição dos resíduos sólidos representam sempre custos elevados, encarecendo assim os custos de produção. Ao reduzir-se a produção de resíduos, ou ao encontrar-se uma gestão mais adequada, contribui-se para melhorar os resultados ambientais e financeiros do sector, através da redução de encargos com o seu manuseamento e deposição.

Muitas vezes, a perspectiva de gestão de resíduos é encarada apenas a partir destes custos de manuseamento, transporte e deposição, o que se traduz em políticas de gestão de curto prazo. Contudo, a visão deverá ser mais abrangente, passando por procurar uma solução sustentável a longo prazo.

Como se pode verificar na Figura 2, no que diz respeito à incidência dos investimentos efectuados durante o ano de 2008, por domínios de ambiente neste sector, constata-se que a maior parte do investimento incidiu sobre o domínio da “Protecção da Qualidade do Ar e Clima”, sendo que a área de “Gestão de Resíduos” corresponde à menor fatia, com 6% face ao total investido na área de ambiente.

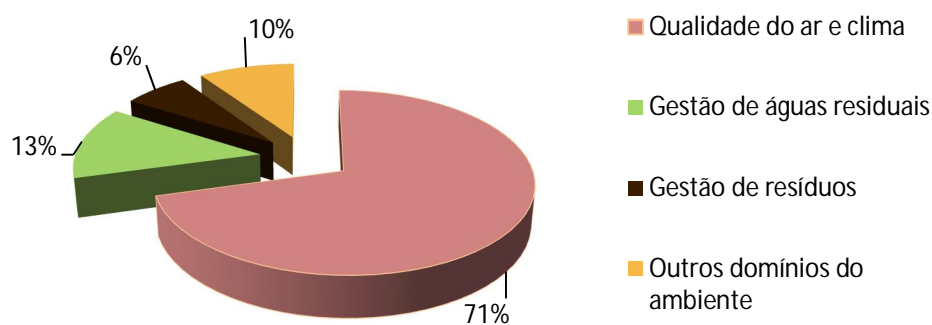


Figura 2 – Investimentos do sector de produção de pasta, papel e cartão, segundo os domínios de ambiente (INE, 2009)

Verifica-se ainda que os custos e perdas no sector da pasta e do papel, na perspectiva ambiental (Figura 3), passam, sobretudo, pela gestão de águas residuais e pela gestão de resíduos, pelo que é essencial assegurar uma gestão adequada dos mesmos.

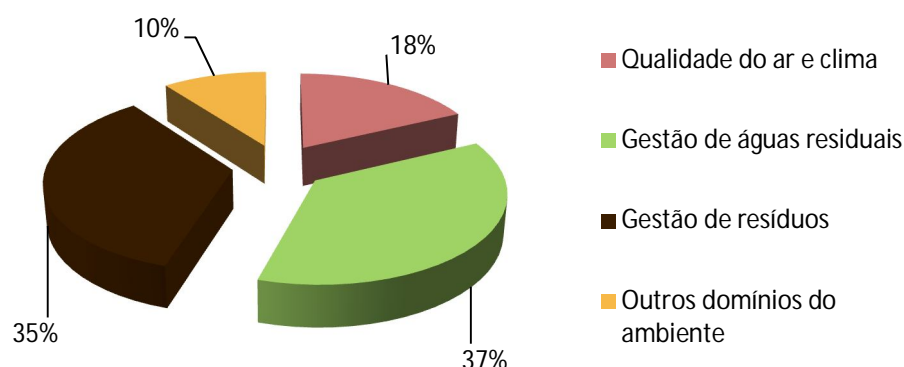


Figura 3 – Custos e perdas do sector de produção de pasta, papel e cartão, segundo os domínios de ambiente (INE, 2009)

Assim, quando são praticados procedimentos adequados e sustentáveis garante-se a redução de custos, o aumento da vida útil dos aterros industriais, a redução das fragilidades potenciais dos passivos ambientais, maiores garantias de cumprimento das exigências legais e a redução de gastos com a remediação de áreas degradadas.

1.2. Destinos possíveis: situação actual e enquadramento legal

Actualmente, os resíduos resultantes da indústria de celulose têm três destinos: ar (sob a forma de gases), água (sob a forma dos efluentes tratados) e o solo (sob a forma de resíduos sólidos e lamas) (Figura 4).

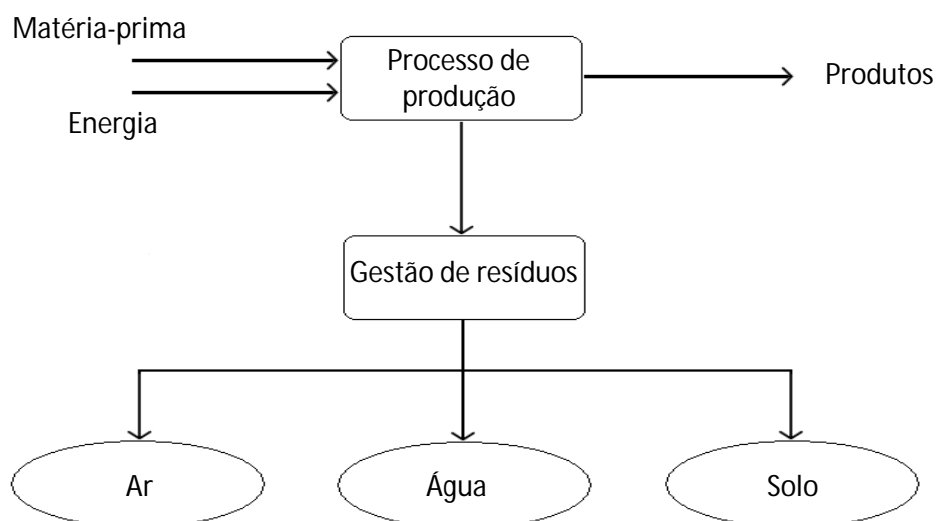


Figura 4 – Esquema do fluxo de materiais numa fábrica de produção de pasta e papel

Nas últimas décadas, a qualidade dos efluentes gasosos e dos efluentes líquidos melhoraram significativamente, sendo que, em muitos casos, os efluentes líquidos produzidos chegam a apresentar melhor qualidade do que a água que entra no processo (Scott, Smith, 1995). Contudo, uma consequência destes desenvolvimentos é o aumento de produção de resíduos sólidos, o que se reflecte também na quantidade de lamas produzidas.

Seguidamente são discutidos quatro possíveis destinos para as lamas resultantes da produção de pasta e papel, nomeadamente, a deposição em aterro, a valorização agrícola, a compostagem e a combustão.

1.2.1. Aterro

A opção pela deposição destes resíduos em aterros sanitários é actualmente inviável. A União Europeia prevê exigências técnicas estritas para os resíduos e os aterros, de modo a evitar e reduzir, na medida do possível, os efeitos negativos sobre o ambiente e, especialmente, sobre as águas de superfície, as águas subterrâneas, os solos, a atmosfera e a saúde humana. Assim, se por um lado a deposição de lamas em aterros contribui para a diminuição do tempo de vida útil destes, por outro contraria as orientações da União Europeia, através da Directiva 1999/31/CE, alterada pelo Regulamento (CE) nº 1882/2003, que obriga à diminuição dos resíduos orgânicos depositados.

Tendo presente que os critérios de admissão num tipo particular de aterro deverão ser definidos tomando em consideração, entre outros requisitos, as limitações relativas à biodegradabilidade dos componentes orgânicos dos resíduos, este destino não deverá ser considerado como adequado para as lamas geradas no tratamento dos efluentes líquidos da indústria da pasta e papel, tendo em conta que estes resíduos apresentam um conteúdo orgânico significativo. As lamas primárias e secundária, estudadas neste trabalho,

apresentaram teores de matéria orgânica, em base seca, de 55 e 76%, respectivamente (ver Figura 13).

Relativamente ao enquadramento legal desta actividade, o Decreto-Lei nº 152/2002 estabelece o regime jurídico a que fica sujeito o procedimento para a emissão de licença, instalação, exploração, encerramento e manutenção pós-encerramento de aterros destinados à deposição de resíduos.

Neste diploma são definidos critérios de admissão de resíduos, onde, entre outros parâmetros, se estabelece como máximo de humidade do resíduo um valor de 65%. É ainda estabelecido como restrição à deposição de resíduos em aterro, que não se deverá proceder à diluição ou mistura de resíduos que tenha por único objectivo torná-los conformes com os critérios de admissão, pelo que, qualquer tratamento adicional, deste género, a que as lamas sejam sujeitas, com o objectivo da diminuição do teor de humidade, é considerado uma não conformidade legal.

Neste diploma é definida ainda uma estratégia de redução dos resíduos urbanos biodegradáveis depositados em aterro, que se enquadra no planeamento estabelecido na Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, relativa à deposição de resíduos em aterros e são estabelecidas as metas temporais que constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Estratégia nacional para a redução dos resíduos urbanos biodegradáveis destinados aos aterros (D.L. nº152/2002)

Descrição	Meta
Os resíduos biodegradáveis destinados a aterros devem ser reduzidos para 75% da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995	Janeiro de 2006
Os resíduos biodegradáveis destinados a aterros devem ser reduzidos para 50% da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995	Janeiro de 2009
Os resíduos biodegradáveis destinados a aterros devem ser reduzidos para 35% da quantidade total, em peso, dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995	Janeiro de 2016

Em Junho de 2003 foi apresentada a Estratégia Nacional para a Redução dos resíduos urbanos biodegradáveis - RUB (ENRRUBDA) destinados aos Aterros. Esta estratégia resulta da necessidade de minimizar a deposição de RUB em aterros, diminuindo assim a produção de metano (um dos gases com efeito de estufa) e consequentes impactes. A ENRRUBDA pretende, assim, assegurar o cumprimento das metas estabelecidas, com o objectivo de se passar a encarar os resíduos como recursos.

Esta estratégia, bem como a legislação nacional e comunitária na qual se insere, apontam para que, no mais breve prazo, os aterros se destinem apenas aos designados resíduos últimos – resíduos que já não podem ser sujeitos a operações de tratamento. Assim, a prevenção, a reciclagem, a valorização orgânica e material, e a valorização energética devem ser consideradas como as soluções sequenciais a adoptar. São ainda estabelecidas, como medidas principais para a redução de RUB destinados a aterro, a redução na fonte, a recolha selectiva e a implementação de unidades de valorização orgânica e de unidades de incineração.

Assim, considerando que as lamas do processo de produção de pasta e papel, não sendo RUB, são constituídas por uma fracção significativa de matéria orgânica, no quadro legislativo actual, a deposição de lamas em aterro não deverá ser um processo de gestão a considerar como adequado.

1.2.2. Valorização agrícola

O solo, pelas suas características físicas, químicas e biológicas, surge como um potencial meio para a valorização orgânica destes resíduos.

A aplicação dos resíduos orgânicos, resultantes da indústria de pasta e papel, poderá ter os seguintes efeitos benéficos no solo: elevação do pH com consequente aumento na disponibilidade de determinados nutrientes, nomeadamente fósforo e micronutrientes; aumento da capacidade de troca de cationes dos solos; incorporação de nutrientes minerais necessários às plantas e melhoria das propriedades físicas como a granulometria, a capacidade de retenção de água e a densidade do solo (Bellote *et al.*, 1998).

Considerando solos de baixa fertilidade, esta solução pode contribuir para melhorar a sua fertilidade e o nível de matéria orgânica, aumentando a disponibilidade de nutrientes minerais e a capacidade de retenção de água e de cationes no solo.

Contudo, a utilização das lamas na agricultura também apresenta riscos ambientais, pois estas podem conter microrganismos patogénicos e metais pesados, embora as suas concentrações não sejam geralmente significativas neste tipo de lamas.

Adicionalmente, os custos associados a esta gestão poderão ser elevados, considerando a logística do processo de acondicionamento e transporte. As lamas têm um elevado teor de humidade, normalmente acima de 70% m/m, o que contribui para um aumento significativo do custo de transporte por tonelada de lama.

Para além destas limitações, deve considerar-se ainda a disponibilidade de solo para se efectuar o espalhamento das lamas, que poderá ser uma condicionante, bem como o enquadramento legal que regula esta actividade. Relativamente a este último aspecto, tem-se registado um aumento das restrições de aplicação de lamas para valorização agrícola. Esta actividade é regulamentada, a nível nacional, pelo D.L. nº 276/2009.

No que diz respeito à valorização agrícola, o enquadramento legal foi inicialmente aplicado, a nível nacional, através do Decreto-Lei nº 446/91, de 22 de Novembro, que transpôs a Directiva nº 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de Junho, relativa à utilização agrícola de lamas de depuração, de modo a evitar efeitos nocivos para o Homem, os solos, a vegetação, os animais e o ambiente. No seguimento deste Decreto-Lei foram publicadas as Portarias nº 176/96 e 177/96.

Com o tempo, a necessidade de rever e adequar a legislação existente a uma maior exigência do ponto de vista da salvaguarda dos valores ambientais e da saúde humana, bem como da evolução verificada na legislação em vigor, gerou a necessidade do desenvolvimento de um novo quadro legislativo, tendo sido publicado, em 2006, o Decreto-Lei nº 118/2006, de 21 de Junho, que foi corrigido pela Declaração de Rectificação nº 53/2006, de 18 de Agosto.

Com a entrada em vigor do Decreto-Lei nº 118/2006 foi revogada toda a legislação referente a esta matéria que havia sido anteriormente publicada. Com este Decreto-Lei pretendeu-se não só clarificar o conceito de lamas de composição similar, como também alargar o âmbito do licenciamento da aplicação de lamas em todos os solos, proibindo-se a sua aplicação em solos destinados ao modo de produção biológico.

Era intenção também atingir-se uma maior exigência de protecção de valores fundamentais como o ambiente e a saúde humana, o que se traduziu em regras mais restritivas no que respeita às análises, às definições, às informações a prestar e às proibições de aplicação de lamas. Por outro lado, pretendeu-se também estabelecer um processo de licenciamento com intervenção das entidades públicas que a nível regional tinham competência na matéria.

Após três anos de aplicação do Decreto-Lei nº 118/2006 surgiu a necessidade de se proceder à sua actualização, por forma a adequar e tornar mais simples o procedimento de licenciamento da utilização agrícola das lamas de depuração e a harmonizá-lo com outros regimes jurídicos entretanto aprovados, designadamente o regime geral dos resíduos, aprovado pelo Decreto-Lei nº 178/2006 (que revogou o D.L. nº 239/97), e o regime de protecção das albufeiras de águas públicas de serviço público e das lagoas ou lagos de águas públicas, aprovado pelo Decreto-Lei nº 107/2009. Foi assim publicado o D.L. nº 276/2009, que se encontra actualmente em vigor.

De acordo com o anexo III-B da Portaria nº 209/2004, a actividade de valorização agrícola de lamas de depuração corresponde a uma operação de valorização e constitui uma melhor técnica disponível nos termos do regime jurídico da prevenção e controlo integrados da poluição, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de Agosto.

Contudo e apesar da importância desta actividade, tornou-se necessário assegurar que a aplicação das lamas não prejudica a qualidade do ambiente, em especial das águas e dos solos, e não constitui um risco para a saúde pública, tornando-se imperativo regular a utilização agrícola das lamas de depuração, integrando dois objectivos ambientais primordiais: a credibilização da operação de valorização de resíduos e a protecção do ambiente e da saúde pública.

O Decreto-lei nº 276/2009 define os requisitos de qualidade para as lamas e para os solos e prevê procedimentos específicos de aplicação das lamas, entre outros, o quantitativo de lamas não poderá ultrapassar o limite de 40.000 t em matéria fresca, em cada ano civil. Adicionalmente estabelece ainda deveres de registo e informação por parte dos operadores de gestão de lamas.

A utilização de lamas em solos agrícolas, num determinado perímetro de intervenção, está também sujeita a um plano de gestão de lamas aprovado pela DRAP territorialmente competente. Este Plano deve ser actualizado sempre que se verifiquem alterações ao nível das lamas a aplicar, do perímetro de intervenção, das parcelas e da caracterização dos factores condicionantes da aplicação das lamas e tem uma validade máxima de cinco anos, sendo obrigatoriamente revisto no final deste prazo.

Relativamente aos parâmetros de análise a considerar no novo quadro legislativo, a novidade passa pela consideração das quantidades de nutrientes no solo, para garantir que não são excedidas as concentrações necessárias às culturas, quando anteriormente apenas eram obrigatórias as análises aos metais pesados nos solos receptores de lamas, pH, azoto e fósforo. Também foram acrescentados, nas análises das lamas, os seguintes parâmetros microbiológicos: *Salmonella* spp. e *Escherichia coli*.

1.2.3. Compostagem

Outra possibilidade de valorização orgânica das lamas passa pela compostagem, que pode definir-se como uma tecnologia de tratamento na qual os componentes orgânicos se decompõem biologicamente (oxidação biológica dos compostos orgânicos), em condições aeróbias controladas, até se alcançar um estado que permita a sua manipulação, o seu armazenamento e a aplicação em solos agrícolas.

A primeira etapa da compostagem, considerada como a estabilização das lamas, tem a duração aproximada de 21 dias e ocorre em 3 estágios de actividade distintos, associados às temperaturas observadas: mesofílica, termofílica e arrefecimento.

A segunda etapa da compostagem é a fase de maturação do composto que consiste na decomposição lenta dos compostos mais difíceis de degradar (lenhina, hemicelulose e outros polímeros). Durante esta fase, os nutrientes passam da forma orgânica para a forma mineral e, após aproximadamente 30 dias, já se pode considerar que o composto se encontra maturado e passível de ser aplicado no solo (Castanheira, Fernandes, Ferreira, 2003).

Assim, deve ter-se em conta que é necessária uma significativa disponibilidade de área, durante um período de tempo específico, para que o processo de compostagem ocorra.

Assumindo uma produção média mensal de 4.000 t (em matéria húmida) de lamas (primárias e secundárias), numa fábrica de produção de pasta e de papel, este factor torna-se uma limitação ao desenvolvimento deste processo por parte do produtor, já que a disponibilização de área para este efeito não será viável, considerando não só a ocupação de área das próprias infra-estruturas fabris, mas também, a necessidade de armazenamento de matéria-prima para o processo de produção.

Para fazer uma estimativa da área necessária considerou-se a necessidade de criação de uma área para a degradação biológica e outra para a zona de maturação (Figura 5), de acordo com os dados da Tabela 2.

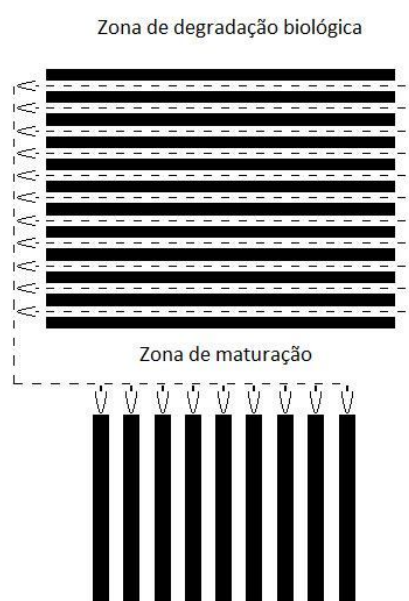


Figura 5 – Esquema das zonas de estabilização e de maturação

**Tabela 2 – Dimensionamento das zonas de estabilização e de maturação
(com base nos dados de Castanheira, Fernandes, Ferreira, 2003)**

Parâmetros	Estabilização	Maturação
Tempo (dias)	21	30
Volume de mistura a estabilizar em 21 dias (m ³)		
Obs.: Considerou-se uma densidade de 1t lama/m ³	2.800	4.000
Largura de cada pilha (m)	6	6
Altura de cada pilha (m)	1,1	3
Número de silos	12	9
Comprimento de cada pilha (m)	38	26
Distância entre silos (m)	5	5
Área total (m ²)	4.826	2.444
Área total (m²)	7.270	

Assim, para que numa fábrica fosse possível o desenvolvimento deste processo, seria necessária uma área de aproximadamente 7.270 m² de área.

A outra possibilidade passa pela entrega a um operador de gestão de resíduos licenciado para esse efeito. Contudo, os custos associados serão consideráveis, dada a quantidade de lamas produzidas.

Ainda assim, no ano de 2008, a gestão deste resíduo, na indústria nacional de pasta, papel e cartão, passou pela sua aplicação na agricultura e compostagem (Figura 6), correspondendo as lamas a 25% do total de resíduos sólidos produzidos.

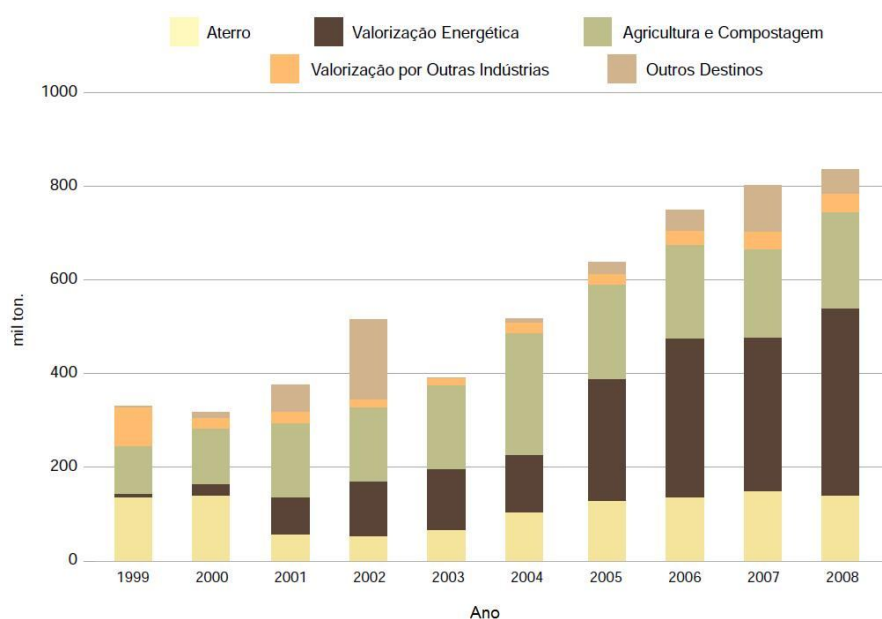


Figura 6 – Destino dos resíduos sólidos produzidos na indústria nacional de pasta, papel e cartão (CELPA, 2009)

Devido às restrições legislativas impostas, que tornam a valorização agrícola de lamas uma actividade difícil de desenvolver, os operadores de gestão de resíduos que operam no mercado, começaram a criar locais de armazenagem e/ou compostagem de lamas de depuração. Este procedimento constitui um método expedito de contornar a legislação actualmente em vigor, em matéria de aplicação de lamas, uma vez que acaba por cair num vazio legislativo, já que não existe, em Portugal, legislação em vigor que defina a qualidade mínima do composto a ser aplicado nas actividades agrícolas.

Considerando a Lista Europeia de Resíduos, que foi transposta para a legislação nacional através da Portaria nº 209/2004, as lamas provenientes do tratamento de efluentes do sector da pasta e papel são classificadas como um resíduo não perigoso, sob a designação do código LER 030311.

Ainda nessa portaria são enumeradas as operações de eliminação e de valorização de resíduos, entre as quais está definida como operação R3 a de reciclagem/recuperação de compostos orgânicos que não são utilizados como solventes (incluindo as operações de compostagem e outras transformações biológicas).

Desse modo, um operador de gestão de resíduos que pretenda recepcionar lamas para compostagem deverá instruir um processo para pedido de um alvará de licença para a realização de operações de gestão de resíduos, onde inclua a operação R3. Esse alvará deverá incluir o código LER referente às lamas resultantes da produção e da transformação de

pasta para papel, papel e cartão (LER 030311). O pedido deverá ser entregue junto da CCDR correspondente, de acordo com a Portaria nº 1023/2006.

1.2.4. Combustão

Considerando as caldeiras de biomassa existentes nos centros fabris deste sector, as lamas primárias e secundárias, resultantes do processo de produção, poderão ser vistas como uma fonte de energia renovável, considerando a sua valorização energética nessas caldeiras.

Estas lamas são constituídas, geralmente, por uma fracção maioritária de água, uma componente orgânica, quantidades significativas de cinzas e uma fracção menor de metais pesados e compostos organoclorados (CANMET Energy Technology Center, 2005).

Tendo em conta estas características, importa reter que a concentração elevada de cinzas e água diminui o seu poder calorífico, pelo que a sua incorporação numa caldeira de biomassa deverá ter em conta estas especificidades, de modo a que o rendimento da caldeira não seja afectado.

Actualmente, as caldeiras de biomassa existentes neste sector industrial não foram projectadas para a queima deste resíduo, pelo que é fundamental o estudo prévio das possíveis consequências desta incorporação, nomeadamente, as emissões atmosféricas e a qualidade das cinzas resultantes do processo de combustão.

No que diz respeito às tecnologias possíveis, a valorização energética inclui uma vasta gama de possibilidades, desde a incineração simples, a métodos mais avançados. O recurso à combustão das lamas reduz, por um lado, a quantidade de resíduos sólidos produzidos e, por outro, produz energia.

Na Tabela 3 apresentam-se algumas tecnologias existentes, bem com uma breve avaliação relativamente à sua eficiência, custos, implementação e maturidade tecnológica.

Tabela 3 – Matriz de avaliação de tecnologias de produção e valorização energética

Tecnologia	Eficiência	Custos	Maturidade tecnológica
Grelha Fixa	Média: A eficiência depende do poder calorífico da lama. Para poderes caloríficos baixos a eficiência é também baixa. A humidade das lamas também baixa a capacidade térmica e vai baixar a temperatura de combustão	Médios a altos: Considerando que se reconverte a caldeira existente ou se opte pela construção de uma nova. Existem custos associados à secagem das lamas. Caso a lama tenha concentrações elevadas de cinzas, poderão haver ainda custos associados para remoção das cinzas formadas.	Alta: Esta tecnologia era a mais comumente utilizada no sector. A introdução de lamas na caldeira requer uma consulta ao fabricante, nomeadamente para garantir a mistura dos materiais.
Leito fluidizado borbulhante	Alta: Os sistemas de leito fluidizado conseguem uma mistura rápida dos materiais para uma combustão eficiente. Tolerância a índices mais elevados de humidade quando há mistura com materiais mais secos.	Baixo a médios: Existem custos associados à secagem das lamas. Caso a lama tenha concentrações elevadas de cinzas, poderão haver ainda custos associados para remoção das cinzas formadas.	Alta: Esta tecnologia está bem estabelecida e começa a ser a mais comumente utilizada no sector.
Leito fluidizado circulante	Baixa: Estas caldeiras são projectadas para aplicações de elevada produção de energia e requerem materiais de elevado poder calorífico. A introdução de lamas será, por isso, restringida, para garantir que o poder calorífico do combustível não é reduzido.	Altos: A conversão da caldeira existente para uma de leito fluidizado circulante não é viável. O recurso a esta tecnologia requer o uso de combustível de elevada qualidade, como o carvão ou resíduos de madeira com elevado poder calorífico. Assim, a economia da instalação está dependente do co-combustível.	Média: Algumas instalações desenvolvidas.
Gasificação	Média a alta: A gasificação das lamas com humidade alta afecta o poder calorífico do gás gerado.	Médios a altos: elevado capital de investimento para secagem, gasificação e tratamento do gás.	Baixa: Tecnologia usada para a gasificação de biomassa. Não está ainda desenvolvida para o processamento de lamas.
Pirólise	Baixa: Esta tecnologia tem sido usada como um pré-tratamento ou uma parte integrante de sistemas de gasificação. Não estão desenvolvidos, a nível industrial, sistemas de pirólise de lamas.	Altos: Elevado capital de investimento para a instalação de sistemas de secagem, pirólise e manuseamento do combustível produzido.	Muito baixa: As tecnologias de pirólise estão desenvolvidas para combustíveis como a madeira, petróleo ou resíduos de plástico. Não está ainda desenvolvida para o processamento de lamas.

Face às outras alternativas, a combustão, como destino final das lamas, apresenta, entre outras vantagens, o facto de reduzir custos de manuseamento, preparação e transporte, associados às lamas. Comparativamente à valorização agrícola, a combustão permite também reduzir os custos associados ao espalhamento destes resíduos nos solos.

Assim, e considerando as opções existentes de gestão de lamas, a integração de lamas resultantes do processo de produção de pasta e de papel com biomassa surge como uma alternativa atractiva, sendo de prever apenas a necessidade de secagem parcial das lamas, de modo a garantir que o poder calorífico do combustível não baixe do valor dado pela especificação do construtor da caldeira de biomassa instalada na fábrica. Isto significa para as lamas em estudo, que o seu teor de humidade máximo deverá ser reduzido para um valor médio de cerca de 50% (m/m).

Considerando ainda os dados da Tabela 3 relativos à eficiência, custos e maturidade tecnológica, verifica-se que, das várias tecnologias de combustão enunciadas, a mais adequada é a de leito fluidizado borbulhante. Por outro lado, no sector da indústria da celulose, a opção da caldeira de combustão de biomassa, recai sobre esta tecnologia.

A base de uma caldeira deste tipo é coberta com material inerte, como a areia de sílica, com uma altura normalmente entre 0,5 a 1, m. À medida que o ar circula através do leito, a energia cinética é transferida para as partículas do leito, o qual assume um comportamento borbulhante vigoroso. À medida que o material que se pretende queimar é alimentado na caldeira, este absorve calor a uma taxa elevada e perde rapidamente a humidade. A temperatura normal de operação do leito é de 700°C a 900°C, e é mais baixa do que numa caldeira típica de grelha ou de combustível pulverizado, devido à existência de um leito fluidizado no seu interior que facilita a transferência de calor (Howard, 1983; Kunii, Levenspiel, 1991).

Relativamente ao enquadramento legal da combustão de lamas numa caldeira de biomassa, considera-se, como referido no ponto acima, o código LER 030311, de acordo com a Portaria nº 209/2004. Ainda nessa portaria está identificada a operação de eliminação e de valorização de resíduos R1, definida como sendo a utilização principal como combustível ou outros meios de produção de energia.

Assim, para o licenciamento da actividade de combustão de lamas na caldeira de biomassa de uma fábrica de produção de pasta e de papel é necessário que no processo de Licenciamento Ambiental, desenvolvido de acordo com o D.L. 173/2008 (PCIP), no anexo referente à gestão da caldeira de biomassa, onde são especificados os resíduos não perigosos admissíveis para valorização, seja integrado o código LER correspondente às lamas resultantes do processo de produção de pasta e de papel.

1.3. Objectivos

Na Tabela 4 estão sintetizadas as vantagens e desvantagens das várias opções de gestão deste resíduo, anteriormente descritas.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens das diversas opções de gestão de lamas

Opção	Vantagens	Desvantagens
Aterro	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo capital de investimento - Baixa complexidade tecnológica - Possibilidade de produção de biogás (CH₄) 	<ul style="list-style-type: none"> - Emissão de odores - Restrições a nível da regulamentação aplicada à deposição de resíduos orgânicos em aterros <ul style="list-style-type: none"> - Produção de lixiviados - Esgotamento de aterros - Necessidade de terrenos adequados nas proximidades da instalação - Dependência de proprietários dos terrenos <ul style="list-style-type: none"> - Dependência sazonal
Valorização agrícola	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo capital de investimento - Baixa complexidade tecnológica - Introdução de nutrientes e de matéria orgânica nos solos 	<ul style="list-style-type: none"> - Adequabilidade das lamas para deposição no solo - Monitorização regular da qualidade das lamas <ul style="list-style-type: none"> - Custos de manuseamento, preparação, transporte e espalhamento - Custos e constrangimentos burocráticos associados ao processo de licenciamento - Potenciais riscos ambientais associados
Compostagem	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo capital de investimento - Baixa complexidade tecnológica - Introdução de nutrientes e de matéria orgânica nos solos 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessidade de áreas disponíveis para desenvolvimento do processo de compostagem - Custos de transporte de manuseamento, preparação e transporte
Valorização energética	<ul style="list-style-type: none"> - Fonte de energia - Sem custos de transporte - Redução dos custos associados ao combustível 	<ul style="list-style-type: none"> - Percepção negativa do público - Emissão de poluentes atmosféricos - Produção de cinzas

Tendo presente a problemática da produção de resíduos vs. destino final adequado (ambiental e economicamente viável) e considerando as vantagens e desvantagens das diversas alternativas apresentadas (Tabela 4), pretende-se verificar com este trabalho a viabilidade da incorporação de lamas no processo de combustão dos resíduos florestais resultantes da indústria de pasta e papel, através da realização de ensaios de combustão de biomassa florestal, conjuntamente com lamas primárias e secundárias.

As lamas em estudo tiveram origem numa instalação de produção de pasta e de papel e resultaram de um tratamento constituído por três etapas: tratamento de efluentes de baixa

carga orgânica; tratamento de efluentes de alta carga orgânica e tratamento de lamas. Estas etapas do tratamento dos efluentes da indústria de pasta e papel serão descritas em pormenor no capítulo do material e métodos.

Foram realizados quatro ensaios de combustão de biomassa florestal, nos quais foram incorporadas diferentes percentagens de lamas primárias e secundárias, após o que, foi efectuado o estudo da qualidade das emissões gasosas e das cinzas produzidas.

Estes ensaios de combustão foram realizados numa caldeira de leito fluidizado borbulhante, à escala piloto.

1.4. Estado de Arte

Apesar de por vezes, a combustão de lamas, ser um processo energeticamente deficiente, dado o elevado teor de humidade e de cinzas, esta é já uma realidade a nível europeu e a incineração destes resíduos é o método mais comumente adoptado, em que a tecnologia de leito fluidizado está a tornar-se rapidamente a principal solução para o destino final a dar aos resíduos das fábricas de pasta e papel (Monte *et al.*, 2009).

Na Tabela 5 estão identificadas algumas instalações do sector que integram já no seu processo de combustão as lamas resultantes do próprio processo de produção.

Tabela 5 – Algumas fábricas do sector da celulose que integram lamas no processo de combustão em caldeiras de leito fluidizado borbulhante (CANMET, 2005)

Instalações	Ano	Combustível	Capacidade
Modo Paper AB Husum, Sweden	2000	Casca, lamas, petróleo	87 MW _{th} ; 112 t/h vapor; 60 bar; 450 °C
Sodra Cell AB Monsteras, Sweden	2000	Casca, lamas, petróleo	105 MW _{th} ; 133 t/h vapor; 61 bar; 480 °C
Cartiere Burgo Verzuolo, Itália	2001	Lamas e resíduos de madeira	27 MW _{th} ; 29 t/h vapor; 86 bar; 490 °C
Vamy Oy/Vattenfall Oy, Finland	2001	Casca, lamas biológicas, gás natural, turfa, resíduos de madeira	88 MW _{th} ; 130 t/h vapor; 115 bar; 525 °C
Jamsankosken Voima Oy, Finland	2002	Turfa, casca, estilha de Madeira, lamas, petróleo	185 MW _{th} ; 252 t/h vapor; 107 bar; 535 °C
Katrinefors Kraftvarme, Sweden	2002	Lamas, resíduos de madeira	36 MW _{th} ; 47 t/h vapor; 80 bar; 480 °C
Aanevoima Oy, Finland	2002	Casca, resíduos de madeira, lamas, turfa	157 MW _{th} ; 217 t/h vapor; 105 bar; 535 °C

No entanto, para assegurar que uma caldeira de leito fluidizado é bem dimensionada e que as estratégias de controlo de poluição são adequadas, é necessário, durante a fase de projecto, saber que tipo de combustível irá ser usado, para que sejam conhecidos os teores de humidade, enxofre, cloro, cinzas e poder calorífico de cada combustível. Deve, inclusivamente, ter-se em consideração as variações sazonais destas características. Paralelamente, é necessário ter em consideração quaisquer requisitos legais, do ponto de vista ambiental, como os limites de emissão de determinados componentes, de modo a garantir o respectivo cumprimento.

Durante mais de dois anos, na região do Noroeste Pacífico, esteve em operação uma caldeira de leito fluidizado borbulhante, onde foram queimadas misturas de casca, biomassa e lamas (aproximadamente 2/3 de lamas primárias e 1/3 de lamas secundárias). Nesta caldeira foram controladas as emissões de CO, SO₂, HCl, NO_x e dioxinas. A proporção de material queimado foi de cerca de 40% de lamas e 60% de biomassa, havendo variações no teor de humidade entre os 48%, no Verão, e 65%, no Inverno (Kraft et al, 1998).

Durante a fase de projecto dessa caldeira foram definidas estratégias específicas para o controlo de poluentes, que foram consideradas aquando da construção da mesma (Tabela 6).

Tabela 6 - Estratégias de dimensionamento da caldeira para controlo de poluentes (Adaptado de (Kraft et al, 1998))

Parâmetros	Estratégias de dimensionamento
CO e COV	Controlo da velocidade de entrada de ar, excesso de ar, distribuição de combustível e boa fluidização.
SO ₂	Adição de carbonato de cálcio ao combustível.
NO _x	Divisão da alimentação do ar de combustão em ar primário e secundário; Redução selectiva não catalítica (SNCR) com injeção de amónia.
HCl	Adição de carbonato de cálcio ao combustível.

No que diz respeito às emissões de poluentes resultantes da operação de caldeiras de combustão, e tendo como referência o trabalho de Kraft et al, verifica-se que a natureza dos combustíveis utilizados tem um impacte considerável no projecto de uma caldeira, sendo que, este deverá ser desenvolvido tendo em consideração os combustíveis utilizados.

A utilização de uma caldeira já existente, para integração de combustíveis alternativos é uma das imposições da indústria da pasta e papel tem presente no que respeita à utilização das lamas como combustível, uma vez que as instalações não foram inicialmente projectadas para queimar este combustível adicional. No entanto, dadas as quantidades anuais de resíduos florestais queimados, se toda a quantidade de lamas produzidas fosse queimada, a sua fracção no combustível não representaria mais do que 10% (m/m) em base seca.

Importa então reter que a procura de um destino final adequado para qualquer resíduo, tem como objectivo principal a minimização dos impactes ambientais associados. Logo, para o caso em estudo, é essencial verificar de que modo as características das cinzas resultantes, bem como das emissões atmosféricas, serão afectadas pela introdução das lamas no processo de combustão de biomassa para produção de energia.

2. Materiais e métodos

2.1. Combustíveis utilizados

2.1.1. Biomassa

No presente trabalho foi utilizada biomassa de pinho, a qual foi obtida por um processo de trituração de árvores inteiras. Esta biomassa foi triturada no local de recolha e apresentava uma elevada heterogeneidade granulométrica, podendo as peças de estilha ter tamanhos máximos até 10 cm (Figura 7A). Já nas instalações do UEZ-LNEG, verificou-se que a linha de alimentação da instalação de combustão de leito fluidizado não suportava a dimensão da estilha, tal como recebida, com uma humidade de cerca de 45%.



Figura 7 – Estilha de pinho de árvore inteira
A-Como recebida **B-Como preparada no LNEG**

Para ultrapassar esta limitação procedeu-se à secagem da estilha e a uma trituração mais fina, de modo a assegurar não só a homogeneidade do material, como também uma granulometria apropriada para a linha de alimentação do leito fluidizado, recorrendo-se a um crivo de 10 mm (Figura 7B). A humidade final da biomassa submetida a combustão foi de cerca de 13,5%.

2.1.2. Lamas

A. Descrição do processo de tratamento na ETAR de uma unidade fabril de pasta e papel

Conforme descrito no capítulo anterior, as lamas em estudo resultam de um tratamento constituído por três etapas: tratamento de efluentes de baixa carga orgânica; tratamento de efluentes de alta carga orgânica e tratamento de lamas, etapas estas que são descritas em pormenor neste capítulo.

Os efluentes de baixa carga orgânica são encaminhados para o canal de entrada e são submetidos a uma gradagem em grelha automática, removendo-se assim os sólidos de maior dimensão. Estes efluentes são, depois, encaminhados para um decantador primário, onde os sólidos suspensos são decantados e removidos. A parte líquida é descarregada por transbordo

do decantador primário. Os efluentes de baixa carga orgânica, não necessitam de tratamento biológico, sendo misturados com o efluente de alta carga orgânica após este ter sido submetido a tratamento.

Os sólidos depositados no fundo dos decantadores primários constituem as denominadas lamas primárias, sendo conduzidos para uma fossa central pelos raspadores, de onde são retirados para o espessador de lamas primárias, por intermédio de bombagem.

Os efluentes de alta carga orgânica são constituídos por efluentes ácidos e por efluentes alcalinos, os quais são conduzidos à ETAR em colectores separados, sendo submetidos ao processo de gradagem, em grelhas automáticas, para posterior mistura e consequente neutralização. Após a mistura dos efluentes, o valor de pH do efluente resultante tem que ser corrigido, através da adição de cal ou ácido sulfúrico.

Após a neutralização, o efluente é encaminhado para o decantador primário, no qual são removidos os sólidos suspensos. O transbordo do decantador primário é enviado para uma torre de arrefecimento, de forma a baixar a temperatura do efluente, sendo depois encaminhado para o tratamento biológico. O tratamento biológico é constituído por uma bacia de entrada, denominada de “selector” (proporciona tempos de retenção que fomentam o desenvolvimento das bactérias pretendidas no processo biológico), bacias de arejamento e decantadores secundários.

O efluente segue depois para um sistema de lamas activadas, onde o é misturado com os microrganismos aeróbios (lama secundária) necessários à oxidação da matéria orgânica nele presente. O fornecimento de oxigénio a estes microrganismos é garantido pelo arejamento da mistura do efluente com a massa de microrganismos existente na ETAR, através do funcionamento de arejadores de superfície. De forma a garantir as melhores condições de tratamento, é adicionado um composto rico em azoto, o que explica o elevado teor de azoto nas lamas secundárias.

Após passagem pelas bacias de arejamento, o efluente segue para os decantadores secundários, onde ocorre a biofloculação e a sedimentação das lamas biológicas (lamas secundárias).

O efluente tratado sai por transbordo dos decantadores secundários e mistura-se com o efluente proveniente da linha de baixa carga orgânica.

As lamas biológicas depositadas no fundo dos decantadores secundários são retiradas e recirculadas para o “selector”, garantindo a concentração necessária de microrganismos nas bacias de arejamento. O excesso de lamas é removido por bombagem e encaminhado para o espessador de lamas biológicas.

Após a concentração das lamas nos espessadores, estas são encaminhadas para filtros de banda, onde é removido o excesso de água (filtrado) das mesmas.

A redução da actividade biológica das lamas é promovida recorrendo a um tratamento térmico e químico, que consiste na sua mistura com cinzas da Caldeira de Biomassa.

B. Caracterização das lamas

As lamas, tal e qual foram recebidas na UEZ-LNEG, não poderiam ser usadas neste estudo, uma vez que apresentavam uma humidade bastante elevada (lamas primárias: 68,55%; lamas secundárias: 88,15%, valores expressos em base húmida), condicionando não só, a alimentação da caldeira, como também a eficiência do processo de combustão. Desse modo, as lamas foram submetidas a um processo prévio de secagem em estufa, através do qual o teor de humidade foi reduzido para cerca de 2-3%.

As Figuras 8 e 9 correspondem respectivamente às lamas primárias e secundárias, depois de sujeitas ao processo de secagem.



Figura 8 – Lamas primárias



Figura 9 – Lamas secundárias

2.2. Ensaio de combustão

No presente estudo foram realizados quatro ensaios de combustão, tendo sido utilizados como combustíveis três tipos de materiais: lamas primárias, lamas secundárias e biomassa florestal (pinho – árvore inteira).

A composição do combustível utilizado nos ensaios de combustão diferiu do ponto de vista dos materiais utilizados e da proporção dos mesmos (Tabela 7). No ensaio 1 apenas foi utilizada biomassa, simulando o procedimento normal numa caldeira de uma fábrica do sector. Os resultados obtidos neste ensaio permitiram definir a situação de referência de funcionamento de uma caldeira deste sector industrial e permitiram compreender qual a influência que a incorporação de lamas poderá ter nas emissões gasosas e na qualidade das cinzas formadas.

Nos restantes 3 ensaios, as lamas foram incorporadas em diferentes proporções. No ensaio 2, a mistura biomassa+lamas foi efectuada apenas com lamas secundárias. Optou-se pela realização deste ensaio uma vez que as lamas secundárias apresentam um poder calorífico superior ao das lamas primárias, podendo por isso à partida ser mais adequada para a combustão. Assim, foi possível avaliar, do ponto de vista da eficiência do processo de combustão, as vantagens e desvantagens da incorporação de um único tipo de lamas (lamas secundárias), comparativamente à situação de incorporação das lamas primárias e secundárias (ensaios 3 e 4).

Na Tabela 7 encontram-se definidas as proporções de mistura dos combustíveis utilizados nos 4 ensaios, dadas em percentagem na base tal como queimados.

Tabela 7 – Composição mássica do combustível nos ensaios realizados

Ensaio		Combustível		
		Biomassa	Lamas primárias	Lamas secundárias
1	100B	100%	-	-
2	80B 20L _{2a}	80%	-	20%
3	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	80%	10%	10%
4	90B 5L _{1a} 5L _{2a}	90%	5%	5%

Para a determinação da percentagem de lamas a introduzir nos ensaios foi tida em consideração a quantidade média de lamas produzidas numa determinada instalação de produção de pasta e de papel. Considerou-se ainda o caudal de alimentação da caldeira de leite fluidizado em funcionamento nessa unidade fabril. A percentagem de lamas face ao caudal de alimentação da caldeira não ultrapassa os 10%. Contudo optou-se pela realização de um ensaio com a incorporação de 20% de lamas, uma vez que as variações de 5 e 10%

poderiam não ser suficientes para produzir diferenças detectáveis na qualidade das cinzas e das emissões atmosféricas.

Nos ensaios de combustão, o caudal de combustível foi de cerca de 17 kg/h, o que equivale a uma potência nominal de 75 kW. O excesso de ar total foi fixado em 40%, sendo utilizado cerca de 30% deste ar como ar secundário.

A velocidade de fluidização (U_f) foi de cerca de 0,7 m/s na zona do leito e a velocidade máxima de escoamento de gases na zona livre acima do leito foi de 1,1 – 1,2 m/s, tendo a temperatura no leito apresentado valores entre os 799°C e os 808°C.

A temperatura do leito foi mantida num valor próximo dos 800°C, temperatura típica de combustão de biomassa em leito fluidizado, tendo variado entre 799 e 812°C nos ensaios efectuados.

No total foram utilizados 100 kg de massa de areia, perfazendo uma altura do leito de 0,5 m. As condições operatórias dos ensaios referidos encontram-se descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições de operação dos ensaios de combustão realizados

Ensaio	100B	80B 20L_{2a}	80B 10L_{1a} 10L_{2a}	90B 5L_{1a} 5L_{2a}
Caudal (kg/h)	16,8	17,9	17,1	17,5
Excesso de ar (%)	40%	40%	40%	40%
Ar secundário (%)	30%	30%	30%	30%
Velocidade fluidização leito (m/s)	0,65	0,70	0,67	0,66
Velocidade fluidização zona livre (m/s)	1,13	1,17	1,14	1,11
Altura do leito (m)	0,50	0,50	0,50	0,50
Entrada de energia (MJ/h)	263	280	260	268
Temperatura do leito (°C)	799	808	812	808

Para cada um dos quatro ensaios obtiveram-se três tipos de resíduos: cinzas do leito (escórias) e dois tipos de cinzas volantes. As cinzas volantes foram retidas no 1º e no 2º ciclone, sendo, por isso, denominadas de “cinzas do 1º ciclone” e “cinzas do 2º ciclone”, respectivamente.

2.3. Reactor

Os quatro ensaios de combustão de lamas e biomassa foram efectuados num reactor de leito fluidizado borbulhante (LFB), à escala piloto, localizado nas instalações do UEZ, no LNEG. Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição do seu princípio de funcionamento, assim como um esquema simplificado do mesmo (Figura 10).

Nos sistemas de combustão em LFB, um leito de partículas sólidas inertes é atravessado por uma corrente ascendente de um gás, a uma velocidade suficiente para promover a sua separação e suspensão e formação de bolhas de ar. A ordem de grandeza da velocidade do gás, a formação de fases distintas e o tipo e dimensão de partículas conferem características próprias aos diferentes regimes de fluidização. Uma das grandes vantagens deste tipo de reactores é serem pouco sensíveis às típicas variações de poder calorífico e de humidade, decorrentes da heterogeneidade de combustíveis residuais, tais como os utilizados neste trabalho.

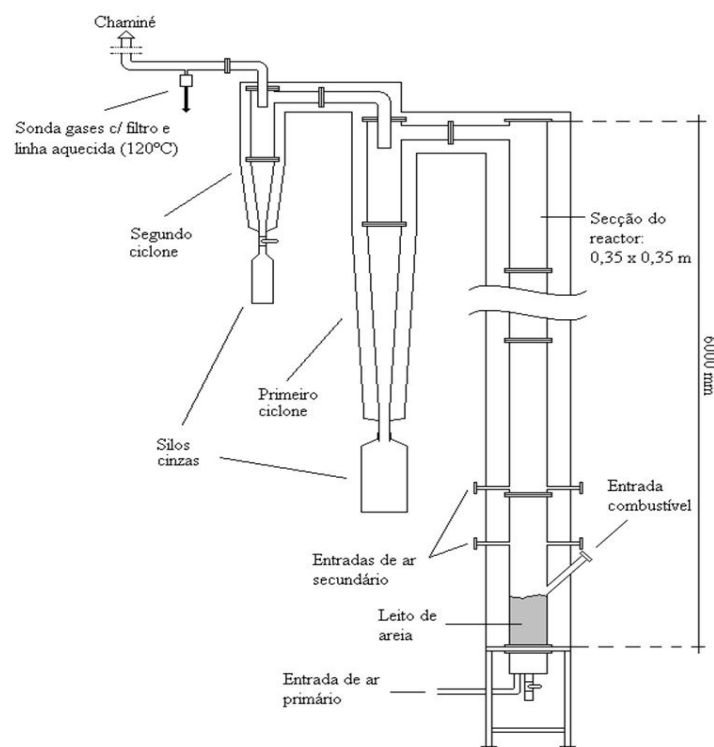


Figura 10 - Esquema simplificado do reactor LFB
(Adaptado de Lopes et al, 2009)

Na Tabela 9 apresentam-se as principais características do LFB utilizado.

Tabela 9 – Caracterização do reator de leito fluidizado utilizado nos ensaios de combustão (adaptado de Araújo, 2008)

Parâmetro	Características
Reactor	Secção quadrada com 0,35m de lado (largura interior) e 6,0m de altura, formado por 4 corpos com 1,5 m cada. Paredes em aço refractário.
Caixa de ar	Dois colectores de secção circular.
Ar primário	Divisão do ar proveniente do ventilador e entrada separada através dos dois colectores.
Distribuidor de ar	Tubos perfurados ligando os dois colectores, com injectores de ar que atravessam a secção transversal inferior do leito.
Alimentação de ar secundário	Proveniente da rede de ar comprimido, com dois níveis de entrada disponíveis, colocados a 1,1 m e a 1,6 m, respectivamente, acima do leito.
Alimentação de combustível	Dispositivo do tipo parafuso sem-fim, de velocidade variável, montado no primeiro corpo (0,6 m acima do distribuidor de ar).
Caudal de combustível	Determinado através da pesagem, em contínuo, do silo de alimentação.
Pré-aquecimento do sistema	Através de queimador de gás propano, montado ao mesmo nível do alimentador de combustível (0,6 m acima do distribuidor de ar).
Medição de temperaturas	Utilização de 10 termopares, do tipo K, distribuídos ao longo do reactor.
Controlo de temperatura no leito	Permutador de calor do leito de área variável.
Medição da pressão	Vários pontos de medição através de manómetros de coluna de água.
Escoamento dos gases de exaustão	Conduta de exaustão vertical, situada no exterior do edifício.
Sistema de remoção de cinzas volantes	Dois ciclones, de eficiência PM 5 ($D < 5\mu\text{m}$), ligados em série e com silos individuais para retenção das cinzas volantes.
Cap. nominal	100 kW _t

A câmara de combustão foi pré-aquecida, recorrendo-se a um combustível gasoso, até o leito ter atingido uma temperatura entre os 600°C e os 700°C. Após este período, que levou cerca de 45 minutos, iniciou-se a alimentação gradual do combustível em estudo, até à substituição completa e respectivo corte total do gás. Esta fase de transição de troca de combustíveis demorou cerca de 10 minutos.

Atingidas estas condições, entrou-se numa fase de estabilização das temperaturas ao longo do reactor e das emissões gasosas medidas na conduta do gás de exaustão, fase esta que demorou até 2 horas.

Somente após a estabilização das referidas temperaturas é que se iniciou a recolha dos dados relativos aos ensaios em curso.

2.4. Material do leito

Como material do leito utilizou-se areia de sílica com os seguintes diâmetros: $d_{50}=330\text{ }\mu\text{m}$; $d_{90}=480\text{ }\mu\text{m}$ e $d_{10}=220\text{ }\mu\text{m}$. Para cada ensaio foram utilizados 100 kg deste material.

Na Tabela 10 apresentam-se as características químicas da areia de acordo com os dados disponibilizados pelo fornecedor.

Tabela 10 - Composição química da areia utilizada no leito								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
% (m/m)	99,4	0,34	0,05	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01

2.5. Materiais utilizados, resíduos resultantes e efluentes atmosféricos

Para o presente estudo foram realizadas uma série de análises aos combustíveis, aos resíduos sólidos e aos efluentes atmosféricos produzidos em cada ensaio de combustão, de acordo com a informação apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Síntese da caracterização efectuada aos diversos materiais			
	Materiais	Análises	Secção
Combustíveis	Biomassa	Caracterização elementar e imediata	2.5.1.
	Lamas		2.5.1.
	Digeridos de biomassa	Caracterização físico-química	2.5.1.
	Digeridos de lamas primárias e secundárias		2.5.1.
Resíduos	Digeridos de cinzas	Caracterização físico-química	2.5.2.
	Lixiviados de cinzas	Caracterização físico-química e ecotoxicológica	2.5.3.

Cont. Tabela 11 - Síntese da caracterização efectuada aos diversos materiais

Materiais	Análises	Secção
Efluentes atmosféricos	Determinação de O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , partículas totais em suspensão, halogéneos (expressos em Cl ⁻ e F ⁻), e metais pesados	2.5.4.

Foram ainda determinados os teores em oxigénio (O₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido e dióxido de azoto (NO_x) nos efluentes atmosféricos produzidos, bem como as partículas totais em suspensão e a concentração de compostos halogenados e de metais pesados (Secção 2.5.4.).

Seguidamente pretende-se identificar e resumir as metodologias utilizadas para a realização dos ensaios de caracterização dos combustíveis, dos efluentes atmosféricos e dos resíduos sólidos gerados em cada ensaio de combustão.

Na secção 2.5.3. é também apresentada uma breve descrição da metodologia dos ensaios de lixiviação.

2.5.1. Metodologia dos ensaios de caracterização dos combustíveis

A caracterização dos combustíveis foi efectuada na Unidade de Emissões Zero do Laboratório Nacional de Energia e Geologia e na Unidade de Biotecnologia Ambiental, unidade integrada no Departamento de Ciências e Tecnologia de Biomassa da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

Na Tabela 12 enunciam-se as normas que foram utilizadas na caracterização dos combustíveis.

Tabela 12 – Metodologia de ensaios de caracterização dos combustíveis (biomassa e lamas primárias e secundárias)

Parâmetros	Norma analítica	Metodologia
PCS, PCI	CEN/TS 14918 Análise imediata	Combustão em bomba calorimétrica
Humidade	CEN/TS 14774-2	Secagem a 105 ± 2°C, numa atmosfera de ar, até peso constante. A humidade é calculada a partir da perda de massa.
Cinzas	CEN/TS 14775	Aquecimento a 550°C, em ar, sob condições bem controladas

Cont. Tabela 12 – Metodologia de ensaios de caracterização dos combustíveis (biomassa e lamas primárias e secundárias)

Parâmetros	Norma analítica	Metodologia
Matéria volátil	CEN/TS 15148	Aquecimento a 900 °C durante 7 minutos. A matéria volátil é calculada a partir da perda de massa.
Carbono fixo	ASTM D 3172	Calculado por diferença CF= 100-Humidade-Cinzas-Matéria volátil
Análise elementar		
C, S	CEN/TS 15104	Analisadores automáticos
H		
N		
O	Cálculo	Calculado por diferença: O = 100-C-H-N-S-Cinzas
Cl	ASTM D 4208	Queima em bomba de oxigénio e análise por electroforese capilar
Cl Solúvel	CEN/TS 15105*	Extracção com água e análise por electroforese capilar
Na, K, Mg, Al, Ca, Fe, Si	ASTM D 3682	Preparação de cinzas e quantificação por espectrofotometria de absorção atómica
P	EN 13656	Digestão ácida e quantificação por espectrofotometria de absorção molecular
Ti	EN 13656	Digestão ácida e quantificação por espectrofotometria de absorção atómica
Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn		
Ba		
Sb		
Mo		
Se		
As		
Hg	ASTM D 6722-01	Analisador automático de Hg

*Nota: as lamas não foram submetidas aos ensaios de Cl solúvel

2.5.2. Metodologia dos ensaios de caracterização das cinzas

As metodologias dos ensaios de caracterização das cinzas encontram-se descritas na Tabela 13.

Tabela 13 – Metodologia de ensaios de caracterização das cinzas

Parâmetros	Norma analítica	Metodologia
Humidade	CEN/TS 14774-2	Secagem a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, numa atmosfera de ar, até peso constante. A humidade é calculada a partir da perda de massa.
C, S	ASTM D 4239	Analizador automático
Na, K, Mg, Al, Ca, Fe, Si	ASTM D 3682	Preparação de cinzas e espectrofotometria de absorção atómica
P	EN 13656	Digestão ácida e quantificação por espectrofotometria de absorção molecular
Ti, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	EN 13656	Digestão ácida e espectrofotometria de absorção atómica
Ba, Mo	EN 13656	Digestão ácida e espectrofotometria de absorção atómica com chama
Sb, Se, As	EN 13656	Digestão ácida. Formação de hidretos e quantificação por espectrofotometria de absorção atómica
Hg	ASTM D 6722-01	Analizador automático de Hg

2.5.3. Metodologia dos ensaios de lixiviação

Através da análise do comportamento das cinzas em estudo, quando em contacto com um agente lixiviante, é possível determinar a fracção de espécies químicas que é mobilizável nas condições de lixiviação.

Os ensaios de lixiviação foram realizados de acordo com a norma europeia EN 12457-2 (2002). As amostras foram preparadas com uma massa total de 90 ± 5 g de massa seca. As amostras a testar foram colocadas em contacto com água desionizada (agente lixiviante), numa proporção de $10 \text{ l/kg} \pm 2\%$, tendo sido submetidas a agitação circular, do tipo topo-base, por um período de $24 \pm 0,5$ h.

No final deste período de agitação, os recipientes foram colocados em repouso por um período de 15 ± 5 minutos para que os sólidos suspensos pudessem depositar no fundo do recipiente. Após este período de repouso, submeteu-se o sobrenadante resultante a um processo de filtração, através de uma membrana filtrante de nitrato de celulose (da marca Whatman), com uma porosidade de $0,45 \mu\text{m}$. O processo de filtração foi efectuado sob vácuo.

Após a filtração, mediu-se o volume obtido de lixiviados, bem como a sua condutividade, temperatura e pH.

Os lixiviados obtidos foram então divididos em sub-amostras, considerando as diferentes análises químicas que se pretendiam realizar. As sub-amostras foram conservadas de acordo com a norma EN ISO 5667-3.

Paralelamente, foram realizados ensaios de lixiviação de controlo (ensaios em branco), nos quais 0,95 l de agente lixiviante foi submetido aos processos de agitação, repouso e filtração referidos anteriormente. Os ensaios em branco deverão cumprir os seguintes requisitos mínimos: nos lixiviados do ensaio em branco, a concentração de cada elemento considerado deverá ser inferior a 20% da concentração determinada nos lixiviados da amostra em teste ou inferior a 20% da concentração nos lixiviados relativamente a um valor limite, com o qual os resultados serão comparados. Este requisito aplica-se a todos os elementos que foram analisados nas amostras obtidas.

Na Tabela 14 são apresentadas as metodologias de ensaios de caracterização de lixiviados.

Tabela 14 – Metodologia de ensaios de caracterização dos lixiviados		
Parâmetros	Norma analítica	Metodologia
pH	-	Electrometria por eléctrodo de pH
Condutividade	-	Electrometria por eléctrodo de condutividade
Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻	-	Análise de aniões por Electroforese Capilar
Carbono total, Carbono inorgânico, Carbono orgânico	ISO 8245:1999	Oxidação por combustão e detecção por infravermelho. Carbono orgânico calculado pela diferença entre o carbono orgânico total e o carbono inorgânico.
Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	EN 13656	Espectrofotometria de absorção atómica
Ba, Mo	EN 13656	Espectrofotometria de absorção atómica
Sb, Se, As	EN 13656	Formação de hidretos e quantificação por espectrofotometria de absorção atómica
Inibição da luminescência da bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	ISO 11348-3	Exposição, durante 30 min, da bactéria <i>V. fischeri</i> a concentrações crescentes dos lixiviados com medição de perda de emissão de luz pela bactéria

Para a análise ecotoxicológica foram realizados ensaios de curta duração ou de toxicidade aguda, onde a bactéria foi exposta à acção dos lixiviados, durante um curto período (30 minutos).

Na realização deste ensaio utilizou-se a bactéria *Vibrio fischeri*, a qual é caracterizada pela emissão natural de luz (bioluminescência). Nestes ensaios pretende-se avaliar o decréscimo da emissão de luz quando esta bactéria é colocada em contacto com concentrações crescentes dos lixiviados dos resíduos, tendo como objectivo principal avaliar a toxicidade das substâncias presentes nas amostras dos lixiviados.

2.5.4. Metodologia dos ensaios de determinação dos efluentes atmosféricos

No que diz respeito aos efluentes atmosféricos, consideraram-se para análise, neste trabalho, os gases de combustão O_2 , CO_2 , CO , NO_x , SO_2 , partículas totais em suspensão, halogéneos (expressos em Cl^- e F^-) e metais pesados.

Os processos de amostragem e determinação da concentração de gases emitidos, foram realizados de acordo com o definido na norma NP ISO 10396:1998. Esta norma aplica-se à determinação dos teores em oxigénio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido e dióxido de azoto ($NO+NO_2=NO_x$), especificando não só os procedimentos, mas também os equipamentos que permitem uma amostragem representativa. Mais informação sobre este assunto pode ser consultada em Araújo (2008).

Relativamente às partículas totais em suspensão, metais pesados e halogéneos, seguiram-se as metodologias definidas em normas da EPA (Environmental Protection Agency).

Na Tabela 15 apresentam-se as metodologias utilizadas na análise dos efluentes atmosféricos.

Tabela 15 - Metodologia de análise de efluentes atmosféricos

Parâmetros	Norma analítica	Metodologia
O_2	NP ISO 10396:1998	Extracção de gases e análise em contínuo com analisador paramagnético (base seca)
CO , CO_2	NP ISO 10396:1998	Extracção de gases e análise em contínuo com analisadores por infravermelho não dispersivo (base seca)
NO_x	NP ISO 10396:1998	Extracção de gases e análise em contínuo com analisador por infravermelho não dispersivo (base seca).
SO_2	NP ISO 10396:1998	Extracção de gases e análise em contínuo com analisador por infravermelho não dispersivo (base seca).

Cont. Tabela 15 - Metodologia de análise de efluentes atmosféricos

Parâmetros	Norma analítica	Metodologia
Localização da toma de amostragem	NP 2167:1992	Secção de amostragem instalada numa secção recta da chaminé onde se verifica um perfil de velocidades uniforme, sem heterogeneidade na repartição de partículas, vórtices, correntes preferenciais ou de retorno, afastada de fluxos de gases. O número de orifícios deve garantir o “varrimento” da secção de amostragem, possibilitando assim a determinação da velocidade média, pressão, temperatura, composição do efluente na conduta e a própria recolha de efluente.
Partículas totais em suspensão	EPA 5:2000	Extracção de amostras em condições isocinéticas, separação de partículas, que são colhidas num filtro de fibra de vidro, que é mantido à temperatura de $120 \pm 14^{\circ}\text{C}$. Doseamento gravimétrico, após remoção da humidade.
Halogéneos	EPA 26A:2000	Extracção de amostras em condições isocinéticas, separação de partículas por filtração, absorção da amostra em solução ácida e solução alcalina e determinação da concentração por cromatografia iónica.
Metais pesados	EPA 29:2000	Extracção de amostras em condições isocinéticas, separação de partículas por filtração, lixiviação das partículas e filtros e absorção da amostra em solução ácida e posterior análise das soluções por espectrofotometria de absorção atómica.

3. Análise de resultados

3.1. Caracterização dos combustíveis

Na Tabela 16 apresentam-se os resultados de um conjunto de parâmetros analisados nos três combustíveis utilizados nos ensaios de combustão.

Tabela 16 – Caracterização da biomassa e das lamas utilizadas nos ensaios de combustão
Valores expressos na base seca

Elementos	Biomassa (%)	Lamas primárias (%)	Lamas secundárias (%)
C	51,3	30,4	41,9
H	5,7	5,6	5,0
N	0,3	0,3	5,4
S	<0,06	0,12	1,64
O	39,6	18,4	21,7
Cl	0,012	0,057	0,568
Na	0,020	0,138	0,482
K	0,161	0,074	0,331
Mg	0,090	0,282	0,594
Al	0,085	0,430	0,876
Ca	0,334	17,59	7,475
Fe	0,026	0,200	0,459
Si	0,827	1,655	1,534
P	0,019	0,056	1,156
Ti	0,003	0,019	0,024

Conforme se pode verificar, alguns dos parâmetros analisados apresentaram diferenças significativas na sua concentração nos combustíveis considerados. Estas diferenças são mais evidentes sobretudo entre a biomassa e os dois tipos de lama utilizados, o que significa alguma homogeneidade entre os dois tipos de lamas. Todavia, as lamas secundárias apresentaram, de um modo geral, uma maior concentração dos elementos estudados.

Salienta-se o Ca, que para as lamas primárias apresentou um valor significativamente superior ao dos restantes materiais utilizados.

Também para o N se verificou uma diferença relevante, no que diz respeito às lamas secundárias, que apresentaram um valor significativamente superior ao detectado nas lamas primárias e na biomassa.

Relativamente ao poder calorífico dos três materiais utilizados nos ensaios de combustão (Figura 11), verificou-se que a biomassa apresentou um valor superior de PCS e PCI, relativamente às lamas. As lamas primárias apresentaram o menor conteúdo energético.

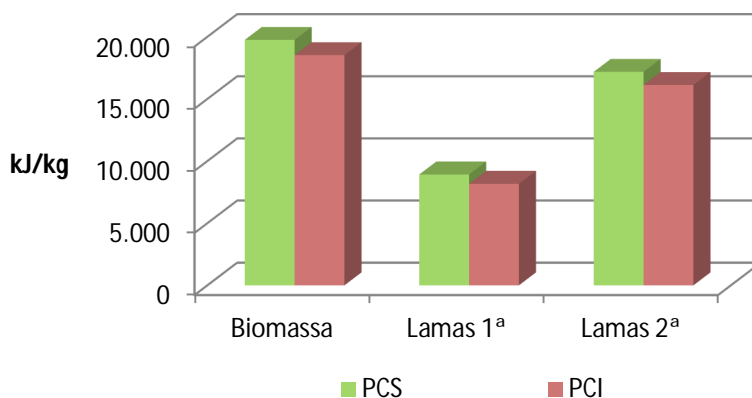


Figura 11 – PCS e PCI dos combustíveis utilizados (base seca)

No que respeita à humidade dos combustíveis (Figura 12), tal como foram recebidos na UEZ-LNEG, o valor mais elevado foi registado nas lamas secundárias. Os dois tipos de lamas apresentaram um valor muito elevado de humidade, tendo sido necessário submetê-las a um processo prévio de secagem em estufa, antes da realização dos ensaios de combustão. Este material foi utilizado com um teor de humidade de cerca de 2-3%. O valor de humidade da biomassa, inicialmente de 45%, devido à necessidade do processo de trituração a que foi sujeita, apresentou uma redução para um valor de cerca de 13,5% na fase de realização dos ensaios.

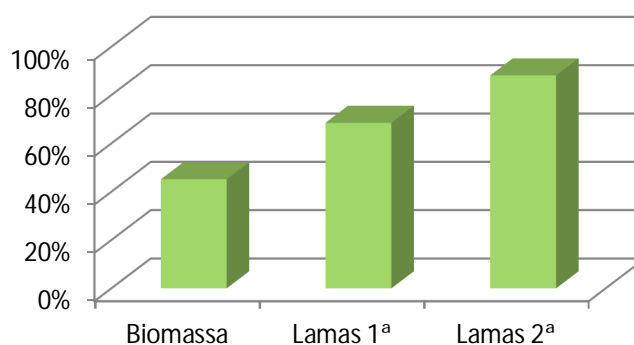


Figura 12 – Humidade dos combustíveis utilizados, tal como recebidos

Os resultados da análise imediata aos combustíveis são ilustrados na Figura 13. A biomassa apresentou um baixo teor em cinzas, e nas lamas primárias este parâmetro atingiu os 45%. Relativamente à matéria volátil, os combustíveis utilizados não apresentaram valores significativamente diferentes entre as duas lamas, sendo que no caso da biomassa este teor foi

superior em cerca de 10%. Não foi possível determinar-se o valor de carbono fixo nas lamas primárias, devido à natureza da amostra.

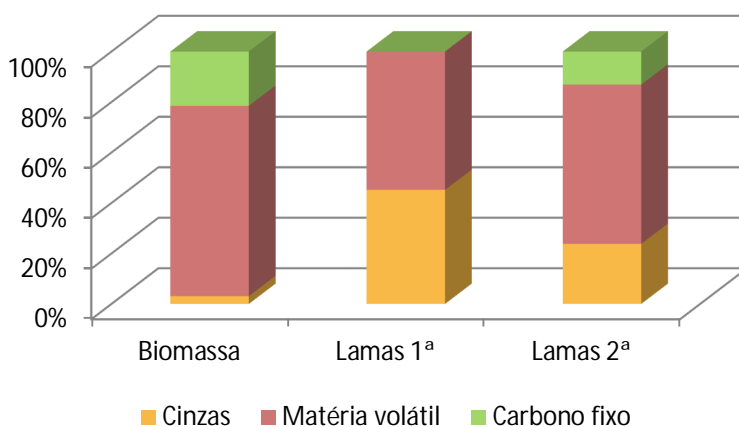


Figura 13 – Resultados da análise imediata aos combustíveis utilizados (base seca)

Nas Figuras 14, 15 e 16 apresentam-se as concentrações de um conjunto de metais pesados nos combustíveis.

Os metais Cd, Sb, Mo e Se não foram detectados, ou apresentaram valores vestigiais nos combustíveis.

O Mn, o Zn e o Ba foram os metais pesados que apresentaram as maiores concentrações, tanto na biomassa, como nos dois tipos de lamas. A caracterização destes metais na biomassa e nas lamas primárias não apresentou diferenças significativas, mas nas lamas secundárias registaram-se valores de Ba e Mn significativamente superiores ao dos outros dois combustíveis (Figura 14).

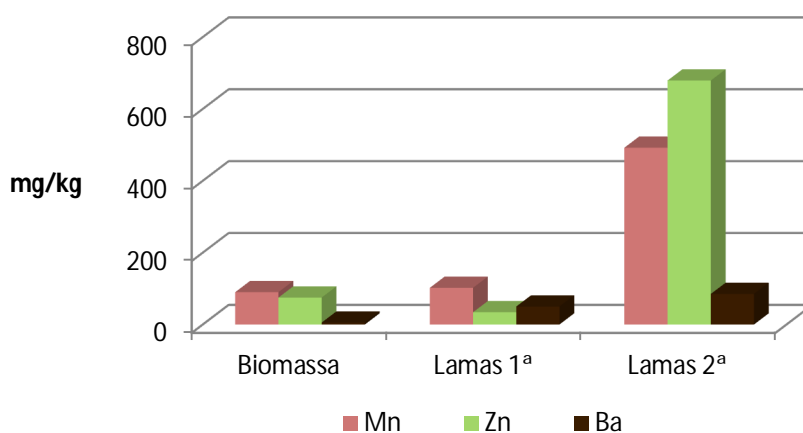


Figura 14 – Caracterização de metais pesados nos combustíveis utilizados- Mn, Zn e Ba (base seca)

Relativamente ao Ni, Pb e Cr (Figura 15), verificou-se mais uma vez que, para a biomassa e para as lamas primárias, não se registaram diferenças significativas, enquanto para as lamas secundárias foram obtidos valores significativamente superiores destes três metais. A biomassa apresentou uma concentração reduzida de Cu, sendo que nas lamas a concentração deste metal foi mais elevada, sobretudo nas lamas primárias.

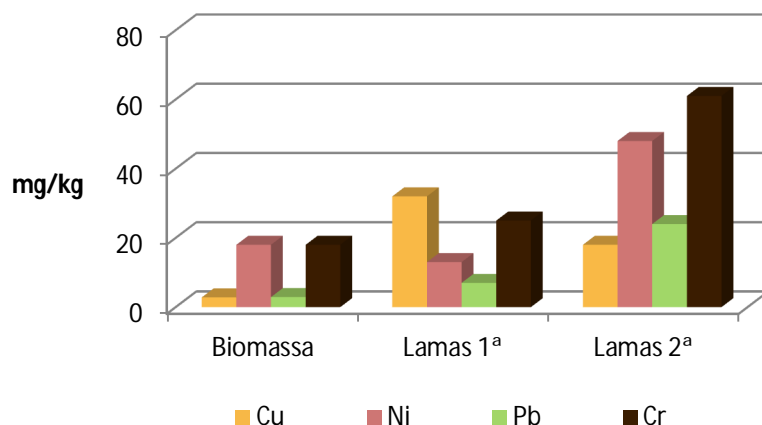


Figura 15 – Caracterização de metais pesados nos combustíveis utilizados – Cu, Ni, Pb e Cr (base seca)

O As e o Hg apresentaram concentrações significativamente mais baixas, em todos os combustíveis utilizados, comparando com os valores dos outros metais analisados. Contudo, a biomassa e as lamas primárias apresentaram concentrações semelhantes e nas lamas secundárias registou-se um teor mais elevado destes dois metais (Figura 16).

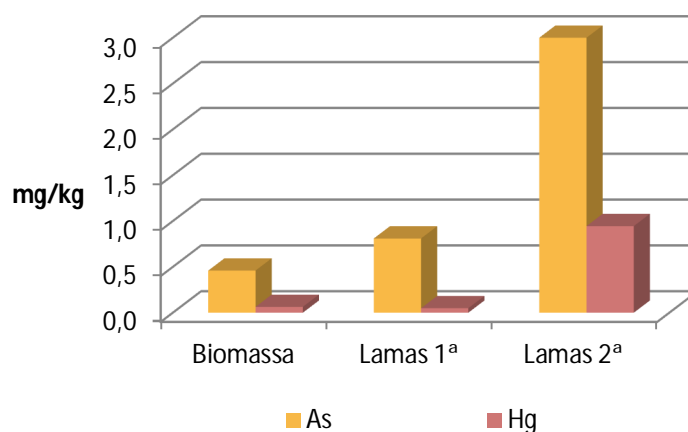


Figura 16 – Caracterização de metais pesados nos combustíveis utilizados – As e Hg (base seca)

Pela análise comparativa do conteúdo em metais pesados dos três materiais utilizados como combustíveis, pode-se concluir que o conteúdo em metais na lama primária é semelhante ao conteúdo em metais na biomassa utilizada. Exceptuam-se o Cu e o Ba, que apresentaram

concentrações mais elevadas nas lamas primárias do que na biomassa e para o Zn, que apresentou concentrações mais elevadas na biomassa.

Já a lama secundária apresenta uma carga de metais pesados elevada, que pode propiciar problemas a nível das emissões de poluentes gasosos, durante a sua combustão, e toxicidade das cinzas formadas. No entanto, o conteúdo em metais pesados destas lamas da indústria de pasta de papel é inferior ao de outro tipo de lamas já estudadas para valorização energética e referidas na literatura (Gulyurtlu *et al.*, 2006; Lapa *et al.*, 2007).

3.2. Perfil de temperatura no LFB

A Figura 17 ilustra a variação da temperatura, ao longo do LFB, nos quatro ensaios de combustão realizados.

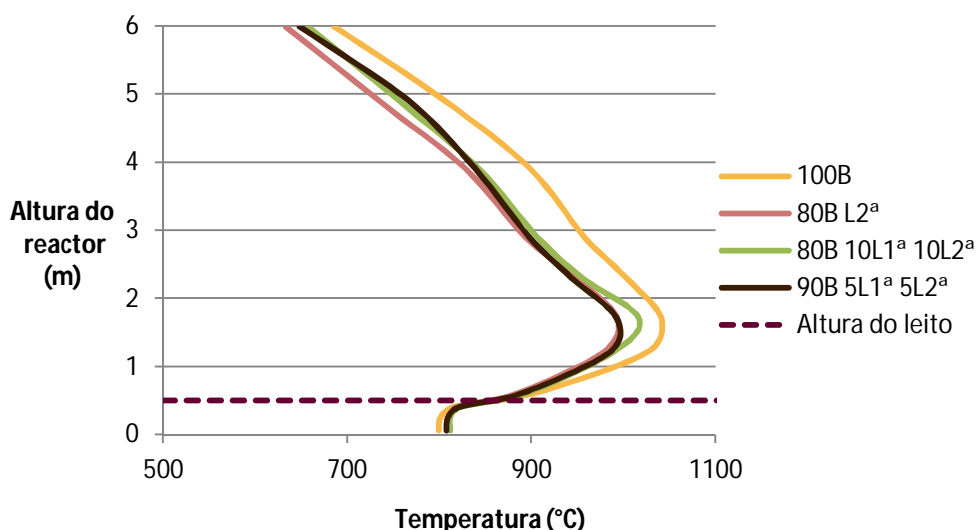


Figura 17 – Variação da temperatura no reactor nos 4 ensaios de combustão

A temperatura do leito foi mantida próxima dos 800°C para todos os ensaios, dado que as caldeiras de leito fluidizado a biomassa, instaladas a nível industrial, operam próximo deste valor de temperatura.

A temperatura aumentou ao longo do reactor até atingir um pico, devido à conversão termoquímica do material volátil e das partículas de combustível mais finas, arrastadas com os gases de combustão. Após a conversão da maior parte do combustível, a temperatura apresentou um decréscimo com o aumento da altura do LFB, devido às perdas térmicas verificadas na instalação. Para todos os ensaios, as temperaturas mais elevadas foram obtidas entre as cotas de 1 a 2 m de altura. No ensaio realizado com 100% de biomassa e no ensaio realizado com 80% de biomassa e 10% de cada tipo de lama, a temperatura ultrapassou os 1000°C entre estas cotas do LFB.

Conforme se pode verificar pelos perfis traçados na Figura 17, no ensaio realizado com 100% de biomassa registaram-se as temperaturas mais elevadas, ao longo de toda a zona livre acima do leito do LFB. Estes valores mais elevados de temperatura foram devido ao poder calorífico mais elevado da biomassa e ao conteúdo mais elevado em matéria volátil, cuja combustão ocorre preferencialmente nesta zona.

3.3. Efluentes sólidos da combustão - Cinzas

3.3.1. Distribuição relativa das cinzas produzidas

Em cada ensaio de combustão obtiveram-se três tipos de cinzas resultantes de três correntes distintas do LFB: cinzas do leito (descarga do leito), cinzas volantes do 1º ciclone e cinzas volantes do 2º ciclone. O 1º ciclone foi dimensionado para reter partículas de cinzas com diâmetro médio entre 50-100 µm. O 2º ciclone foi dimensionado para reter partículas de cinzas com diâmetro médio entre 5-10 µm. A distribuição relativa da quantidade de cinzas formadas em cada uma das correntes é apresentada na Tabela 17 para cada um dos ensaios efectuados.

Tabela 17 – Distribuição relativa das cinzas obtidas nas três correntes (leito, 1º e 2º ciclone) nos quatro ensaios

Quantidade (kg)	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
Cinzas Leito	16,4%	28,9%	55,8%	61,2%
Cinzas 1º Ciclone	83,4%	20,3%	37,4%	31,7%
Cinzas 2º Ciclone	0,23%	50,8%	6,80%	7,19%

Conforme se pode verificar, o ensaio realizado apenas com biomassa gerou sobretudo cinzas do 1º ciclone, enquanto no ensaio realizado com 80% de lamas secundárias, cerca de metade das cinzas foram capturadas no 2º ciclone. Nos ensaios realizados com lamas primárias, verificou-se uma tendência para uma maior produção de partículas de maior dimensão, observando-se uma acumulação preferencial nas cinzas do leito.

Assim, considerando os três tipos de cinzas produzidas, verificou-se que, com a introdução de lamas, o perfil de produção de cinzas foi alterado, gerando-se percentualmente mais cinzas com partículas de maiores tamanhos, aprisionadas no leito, e com partículas de menores tamanhos retidas no 2º Ciclone.

As cinzas obtidas, conforme o descrito no capítulo anterior foram submetidas a uma caracterização físico-química, e os resultados serão apresentados nos pontos seguintes.

3.3.2. Caracterização química das cinzas do leito

Os dados da caracterização química das cinzas do leito são apresentados na Tabela 18 e na Figura 18.

Tabela 18 – Caracterização química das cinzas do leito				
Parâmetros	Cinzas Leito			
	100B	80B 20L ₂ ^a	80B 10L ₁ ^a 10L ₂ ^a	90B 5L ₁ ^a 5L ₂ ^a
% m/m em base seca				
Al	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Si	38,7	42,9	40,2	40,3
Ti	<LQ=0,02	<LQ=0,02	<LQ=0,02	<LQ=0,02
P	0,011	0,063	0,058	0,036
C	<LQ=0,2	0,07	0,16	<LQ=0,2
S	<LQ=0,06	<LQ=0,06	0,06	<LQ=0,06

LQ = Limite de quantificação

Não foi detectada a presença de Al e Ti nas cinzas do leito dos 4 ensaios. Relativamente ao C, foi detectada a sua presença no ensaio realizado com 80% de biomassa e 20% de lamas secundárias e no ensaio realizado com 80% de biomassa e 10% de cada de tipo de lama, e em concentrações baixas. O baixo teor de C indicia uma elevada eficiência de oxidação das lamas, pelo que a incorporação de lamas parece não ter influenciado negativamente este parâmetro.

O enxofre apenas foi detectado nas cinzas do leito produzidas no ensaio realizado com 80% de biomassa e 10% de cada de tipo de lama, com um valor igual ao Limite de Quantificação (LQ). O teor de S nos combustíveis (concentração abaixo do LQ na biomassa e tores significativamente mais elevados nas lamas primárias e secundárias), parece não ter influenciado o teor de S nas cinzas do leito, provavelmente devido à diluição da cinza no material do leito (areia).

O Si foi o elemento que apresentou uma concentração mais elevada, facto esperado dado que a combustão ocorreu num leito de areia, com 99% de SiO₂.

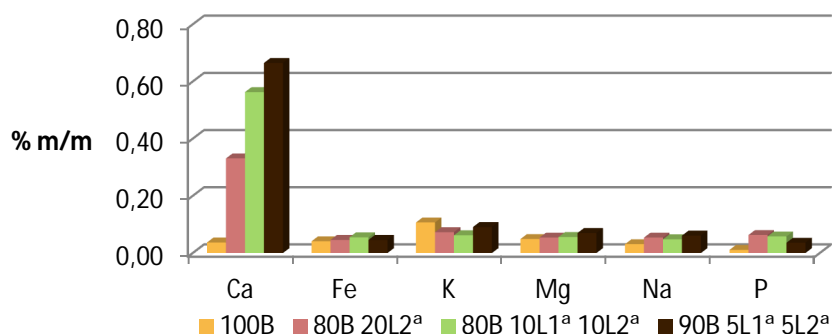


Figura 18 – Variação da concentração de Ca, Fe, K, Mg, Na e P nas cinzas do leito (base seca)

Conforme se pode verificar pela Figura 18, a incorporação de lamas primárias e/ou secundárias não alterou significativamente o teor de Fe nas cinzas do leito e para o Na e o Mg, observou-se uma tendência, ainda que pouco relevante, de aumento das concentrações nesses ensaios.

Para o K, verifica-se que foi nos ensaios realizados com maior incorporação de biomassa, onde se registaram as concentrações mais elevadas deste elemento.

Para a concentração de Ca registou-se um aumento significativo nos ensaios realizados com incorporação de lamas, sobretudo nos ensaios realizados com lamas primárias. Conforme se verificou no subcapítulo anterior, na Tabela 16, este foi o material que apresentou o teor mais elevado de Ca dos três combustíveis utilizados, característica que parece influenciar a concentração deste elemento nas cinzas do leito.

Relativamente ao P, verifica-se que foi no ensaio com maior percentagem de lamas secundárias que se registou a concentração mais elevada. Este facto justifica-se pela natureza dos combustíveis e conforme se observou no subcapítulo anterior, Tabela 16, as lamas primárias e sobretudo as secundárias, apresentaram concentrações de P significativamente superiores às da biomassa, pelo que, para este parâmetro, a introdução das lamas em fracções superiores a 10% parece ter influenciado a composição das cinzas do leito.

Na Tabela 19 apresentam-se os valores obtidos para alguns dos metais pesados analisados nas cinzas do leito.

Tabela 19 – Concentração de metais pesados nas cinzas do leito					
Parâmetros	Cinzas Leito				
	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}	
mg/kg em base seca					
Cd	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0	
Cu	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10	

LQ = Limite de quantificação

Cont. Tabela 19 – Concentração de metais pesados nas cinzas do leito				
Parâmetros	Cinzas Leito			
	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
mg/kg em base seca				
Ni	11	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10
Pb	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10
Ba	<LQ=32	209	157	<LQ=32
Sb	<LQ=0,06	<LQ=0,06	<LQ=0,06	<LQ=0,06
Mo	<LQ=20	<LQ=20	<LQ=20	<LQ=20
Se	<LQ=0,20	<LQ=0,20	<LQ=0,20	<LQ=0,20
As	0,20	0,40	0,22	<LQ=0,06
Hg	<LQ=0,006	<LQ=0,006	<LQ=0,006	<LQ=0,006

LQ = Limite de quantificação

Conforme se pode verificar, apenas foram detectados alguns dos metais analisados e esses metais não foram detectados em todos os ensaios, pelo que estes elementos, nas cinzas do leito, parecem não ter sido influenciados pela incorporação de lamas no processo de combustão.

O Ni apenas foi detectado no ensaio com 100% de biomassa com um valor próximo do LQ. O As foi detectado em três dos ensaios de combustão, excepto no ensaio 90B 5L_{1a} 5L_{2a}. No que diz respeito ao Ba, verifica-se que a incorporação de pequenas quantidades (até 5-10% m/m) de lamas primárias durante a combustão da biomassa em leito fluidizado parece não alterar significativamente o seu teor nas cinzas do leito. Já a co-combustão das lamas secundárias originou um aumento significativo da concentração de Ba nas cinzas do leito. Este fenómeno observou-se no ensaio onde a percentagem de substituição de biomassa por lamas primárias foi reduzida (até 10% (m/m)). Na caracterização dos combustíveis verificou-se que este foi o material que apresentou o maior teor em Ba.

A Figura 19 ilustra a variação da concentração do Cr, Mn e do Zn, nas cinzas do leito recolhidas nos ensaios.

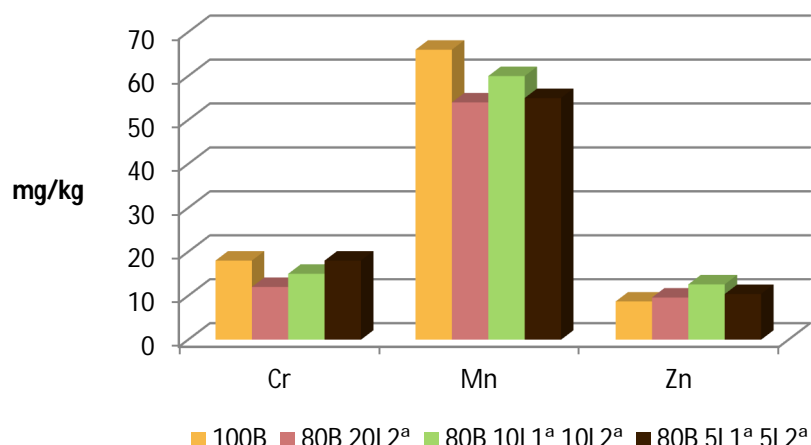


Figura 19 – Variação da concentração de Cr, Mn e Zn nas cinzas do leite (base seca)

Conforme se pode observar, não se registou uma diferença significativa na concentração destes três metais nas cinzas do leite produzidas nos ensaios de combustão.

O Mn apresentou as concentrações mais elevadas. Relembra-se que, de acordo com a caracterização dos combustíveis no capítulo anterior, o Mn correspondia ao metal pesado com concentração mais elevada na biomassa e nas lamas primárias. Para as lamas secundárias, este metal apresentava igualmente um valor elevado, mas era o Zn que apresentava a concentração mais alta.

Actualmente não existe legislação específica para a deposição de cinzas em solos agrícolas e florestais. Contudo, há um diploma que regulamenta essa mesma actividade para as lamas. Tendo em conta que esse é um dos possíveis destinos a dar às cinzas produzidas em processos de combustão, a qualidade das cinzas pode comprometer a viabilidade desse destino final para este resíduo. Assim, apresenta-se na Tabela 20 o comparativo dos valores limites definidos legalmente para deposição de lamas em solos agrícolas, com os valores obtidos para as cinzas do leite resultantes dos quatro ensaios de combustão.

Tabela 20 – Comparativo dos valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola, com os valores de concentração obtidos para as cinzas do leite

Parâmetros	Valor limite mg/kg	Valores obtidos p/ cinzas do leite mg/kg			
		100B	80B 20L ₂ ^a	80B 10L ₁ ^a 10L ₂ ^a	90B 5L ₁ ^a 5L ₂ ^a
Cd	20	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0
Cu	1000	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10
Ni	300	11	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10
Pb	750	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10

Cont. Tabela 20 – Comparativo dos valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola, com os valores de concentração obtidos para as cinzas do leito

Parâmetros	Valor limite mg/kg	Valores obtidos p/ cinzas do leito mg/kg			
		100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
Zn	2500	8,7	9,6	12,6	10,4
Hg	16	<LQ=0,006	<LQ=0,006	<LQ=0,006	<LQ=0,006
Cr	1000	18	12	15	18

Conforme se pode verificar, para qualquer um dos metais analisados, os valores obtidos, encontram-se muito abaixo dos valores limites de concentração permitidos. Para os restantes metais analisados não existe valor limite definido.

3.3.3. Caracterização química das cinzas do 1º ciclone

Os dados da caracterização química das cinzas do 1º ciclone apresentam-se na Tabela 21.

Tabela 21 – Caracterização química das cinzas do 1º ciclone				
Parâmetros	Cinzas 1ºCiclone			
	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
% m/m em base seca				
Al	3,33	2,88	1,66	1,65
Ca	4,60	18,5	32,2	31,3
Fe	4,98	4,18	1,11	1,84
K	1,25	1,36	0,87	0,96
Mg	1,22	2,63	1,56	1,54
Na	1,03	0,52	0,34	0,35
Si	26,5	12,3	6,27	8,47
Ti	0,312	0,15	0,13	0,09
P	0,55	5,74	3,53	1,39
C	1,6	1,4	4,7	4,1
S	0,6	4,0	2,8	3,0

Conforme se pode verificar na Tabela 21 o teor de C não foi afectado com a introdução das lamas secundárias. Contudo, nos ensaios com lamas primárias verificou-se um aumento da concentração deste elemento. As lamas primárias parecem ser menos reactivas com o oxigénio e, além disso apresentaram um teor em cinzas muito superior ao da biomassa e também, ao das lamas secundárias. Este facto, dificulta o acesso do oxigénio ao carbono durante a reacção de combustão, principalmente na fase final da combustão de partículas com este tamanho médio (100 µm) (Vleeskens *et al* (1986), Hurt *et al* (1998)).

Relativamente ao P, verificou-se, nos três ensaios realizados com incorporação de lamas, um aumento da sua concentração nas cinzas do 1º ciclone. Este aumento foi mais significativo no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias e 80% de biomassa.

Nos ensaios realizados com incorporação de lamas primárias foi registado um aumento da concentração de Ca nas cinzas do 1º ciclone. O ensaio realizado com 20% de lamas secundárias também registou, ainda que de forma menos significativa, um aumento da concentração de Ca, quando comparado com o ensaio realizado com 100% de biomassa.

O teor de cerca de 30% em Ca observado nas cinzas do 1º ciclone, nos ensaios com incorporação de lamas primárias, pode ser justificado pelo teor deste elemento nas próprias cinzas destas lamas (Tabela 22). As lamas primárias foram o material com teor mais elevado de Ca, característica esta que se verificou afectar a caracterização das cinzas resultantes.

Relativamente à concentração de S, Tabela 21, verificou-se que as cinzas das lamas retêm mais S do que as cinzas da biomassa, o que é um efeito positivo, pois contribui para a diminuição das emissões de SO₂ nos ensaios realizados com lamas. A concentração mais elevada de Ca nas lamas poderá ter contribuído para a retenção de S observada.

No que diz respeito ao elemento K registou-se uma ligeira redução na sua concentração, nas cinzas nos ensaios com incorporação de lamas primárias. Considerando que este combustível apresentou o menor teor de K na sua composição, este comportamento foi o expectável.

Para o Mg, registaram-se as concentrações mais elevadas nos ensaios realizados com maior percentagem de lamas secundárias, que foi também o combustível que apresentou o teor mais elevado deste elemento.

Para facilitar a análise do comportamento de alguns elementos nas cinzas do 1º ciclone, apresenta-se na Tabela 22, a distribuição dos elementos nas cinzas dos três combustíveis utilizados, tendo em conta os teores em cinza identificados no subcapítulo anterior (biomassa: 3,1% cinzas, lamas primárias: 45,2% cinzas e lamas secundárias: 23,8% cinzas) .

Tabela 22 – Percentagem dos diferentes elementos nas cinzas dos três combustíveis

Parâmetros	Biomassa	Lamas primárias	Lamas secundárias
Al	2,74%	0,95%	3,68%
Ca	10,77%	38,92%	31,41%
Fe	0,84%	0,44%	1,93%
K	5,19%	0,16%	1,39%

Cont. Tabela 22 – Percentagem dos diferentes elementos nas cinzas dos três combustíveis

Parâmetros	Biomassa	Lamas primárias	Lamas secundárias
Mg	2,90%	0,62%	2,50%
Na	0,65%	0,31%	2,03%
Si	26,68%	3,66%	6,45%
Ti	0,10%	0,04%	0,10%
P	0,61%	0,12%	4,86%

Relativamente ao P, verificou-se que o seu teor nas cinzas das lamas secundárias foi significativamente superior ao dos outros combustíveis, facto que corrobora as concentrações de P obtidas para as cinzas do 1º ciclone no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias.

Relativamente ao Si, a concentração mais elevada nas cinzas do 1º ciclone registou-se no ensaio realizado com 100% de biomassa. Considerando que a biomassa apresentou o teor mais baixo deste elemento, este valor parece incongruente. No entanto, pode ser verificado que o teor em Si na cinza da biomassa é de cerca de 27% (Tabela 22), sendo bastante superior relativamente aos outros combustíveis.

O mesmo foi observado para o Al, o Na e o Ti, apresentando o ensaio com 100% de biomassa as concentrações mais elevadas destes elementos. Mais uma vez, este comportamento justifica-se, em parte, pelo elevado teor destes elementos na cinza da biomassa e pela maior quantidade de cinzas geradas nos ensaios realizados com as lamas, o que torna estes elementos mais diluídos,. Esta diferença é mais evidente nos ensaios com incorporação de lamas primárias, que apresentam um teor em cinzas de cerca de 45,2%, conforme se apresentou no subcapítulo 3.1. No entanto, esta explicação não justifica a razão pela qual estes elementos surgem em maior concentração, nas cinzas do 1º ciclone, no ensaio com 100% de biomassa, relativamente ao ensaio em se incorporou apenas as lamas secundárias. Parece que existiu, simultaneamente, um enriquecimento destes elementos nas cinzas do 1º ciclone no ensaio com 100% de biomassa, fenómeno cuja discussão está para além dos objectivos deste trabalho.

Na Tabela 23 apresentam-se os valores obtidos para os metais pesados, nas cinzas do 1º ciclone.

Tabela 23 – Concentração de metais pesados nas cinzas do 1º ciclone

Parâmetros	Cinzas 1ºCiclone			
	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
mg/kg base seca				
Cd	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0
Cu	79,0	84,9	52,0	58,0
Mn	1780	2692	1234	1443
Pb	41,0	78,0	80,0	65,0
Zn	131	252	185	170
Ba	767	447	328	186
Sb	0,09	<LQ=0,06	<LQ=0,06	<LQ=0,06
Se	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
As	18,2	26,0	0,33	1,0
Hg	0,042	0,072	0,018	0,042

Conforme se pode verificar na Tabela 23, o teor de Cd, Sb e Se nas cinzas do 1º ciclone não foi afectado pela introdução de lamas, tendo as concentrações desses metais permanecido abaixo do limite de quantificação nos quatro ensaios.

No que diz respeito ao As e o Hg, as cinzas do 1º ciclone resultantes do ensaio com 20% de lamas secundárias, apresentaram as concentrações mais elevadas destes dois elementos. Considerando a caracterização dos combustíveis, foi também nas lamas secundárias que se registaram os teores mais elevados destes elementos, o que poderá justificar este comportamento.

Considerando ainda a caracterização dos combustíveis, a concentração de Pb nas lamas primárias e secundárias foi superior à da biomassa. Esse facto parece afectar o teor de Pb nas cinzas do 1º ciclone, cuja concentração nos ensaios com incorporação de lamas é significativamente superior ao observado no ensaio realizado com 100% de biomassa.

As cinzas do 1º ciclone produzidas durante o ensaio realizado com 20% de lamas secundárias apresentaram a maior concentração de Zn nas cinzas do leito. Este comportamento poderá ser explicado pelo facto das lamas secundárias apresentarem uma concentração de Zn muito superior à da biomassa. Apesar das lamas primárias terem apresentado um teor de Zn inferior ao da biomassa, verificou-se que a influência da incorporação das lamas secundárias afectou o teor deste metal nas cinzas produzidas nos três ensaios de combustão. O teor em Zn nas cinzas do 1º ciclone do ensaio realizado só com biomassa foi o mais baixo de todos.

Para o Mn verificou-se um aumento significativo de concentração nas cinzas do 1º ciclone para o ensaio realizado com biomassa e lamas secundárias. Considerando a caracterização deste combustível, verifica-se que o teor em Mn é mais elevado do que na biomassa, facto que pode explicar este aumento verificado nas cinzas do 1º ciclone.

Foram também analisados o Cr, o Ni e o Mo, contudo, face aos valores obtidos, concluiu-se que houve acumulação de resíduos de ferrugem do aço das paredes do reactor resultantes de fenómenos de corrosão, derivados da idade do reactor, e que contaminaram as cinzas, pelo que não serão incluídos na análise das cinzas do 1º e do 2º ciclone.

3.3.4. Caracterização química das cinzas do 2º ciclone

Os resultados da caracterização química das cinzas do 2º ciclone apresentam-se na Tabela 24.

Tabela 24 – Caracterização química das cinzas do 2º ciclone				
Parâmetros	Cinzas 2º Ciclone			
	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
% m/m base seca				
Al	0,88	11,70	3,07	2,32
Ca	12,57	3,71	26,65	33,48
Fe	1,26	5,55	1,35	1,75
K	0,67	2,45	1,78	1,41
Mg	3,80	0,75	2,51	2,47
Na	16,75	2,31	0,69	0,72
Si	2,53	21,47	7,39	6,19
Ti	0,043	0,46	0,13	0,073
P	4,94	7,25	4,27	1,68
C	2,9	0,7	2,3	3,0
S	0,4	1,1	4,2	5,3

Para o Al, verificou-se um aumento significativo da sua concentração nos ensaios com incorporação de lamas, sobretudo no ensaio com maior percentagem de lamas secundárias. Considerando a caracterização dos diferentes combustíveis verifica-se que nas lamas o teor em Al foi superior ao da biomassa.

Relativamente à concentração de Ca, nas cinzas do 2º ciclone nos ensaios realizados com incorporação de lamas primárias, registaram-se os teores mais elevados deste elemento. No ensaio realizado com 20% de lamas secundárias, o teor deste elemento foi o mais baixo dos quatro ensaios. Tendo em conta que nas lamas secundárias o teor de Ca é significativamente superior ao da biomassa, a introdução de lamas secundárias parece afectar o teor deste

elemento nas cinzas do 2º ciclone, levando a uma diminuição da sua concentração. O Ca tende a concentrar-se mais nas cinzas do 1ºCiclone, ou seja nas cinzas volantes de maior tamanho, enquanto na biomassa parece ocorrer o oposto, o Ca tende a concentrar-se mais nas cinzas do 2º ciclone, em pequenas partículas. Relativamente ao K, a incorporação das lamas secundárias parece ter influenciado a sua concentração nas cinzas do 2º ciclone. Este comportamento pode ser explicado pelo teor mais elevado de K obtido para as lamas secundárias.

Considerando a caracterização dos combustíveis, verificou-se que foi nas lamas primárias que se obteve o maior teor em Si. Contudo, nas cinzas do 2º ciclone, foi no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias, que se registou uma concentração significativamente superior à dos restantes ensaios. Assim, na combustão de biomassa, com a incorporação de lamas desta natureza, em pequena quantidade (5 a 10%), o teor em Si parece aumentar 2-3 vezes nas cinzas do 2º ciclone. Contudo, a combustão de biomassa com lamas secundárias, na ordem de incorporação de 20% ou mais, poderá afectar a concentração deste elemento, aumentando significativamente a sua presença nas cinzas do 2º ciclone (aumento superior a 8 vezes).

No ensaio realizado com biomassa, o Ti e o Fe registaram as concentrações mais baixas. As lamas apresentaram os teores mais altos de Ti e Fe, facto que parece ter alguma influência na qualidade das cinzas do 2º ciclone, sobretudo quando incorporadas quantidades maiores, uma vez que foi no ensaio com 20% de lamas secundárias que se observou a subida mais significativa destes dois elementos.

Relativamente à concentração de S, à semelhança do que se verificou nas cinzas do 1º ciclone, registou-se uma maior concentração de S nos ensaios realizados com incorporação de lamas, e mais significativamente nos ensaios que incluíram a incorporação de lamas secundárias. Tal como observado nas cinzas do 1º ciclone, parece que as cinzas do 2º ciclone, retiveram mais S do que as cinzas resultantes da combustão de biomassa, o que é um efeito positivo, pois pode contribuir para a diminuição das emissões de SO₂.

Para o Na e o Mg, verificou-se que, apesar destes elementos existirem em menor concentração na biomassa, foi no ensaio com 100% de biomassa, que se registaram as concentrações mais elevadas. O facto de que o teor de Mg na cinza da biomassa ser superior ao teor nas cinzas das lamas (Tabela 22) pode explicar esse comportamento. Relativamente ao Na existe um fenómeno de enriquecimento deste elemento na cinza do 2º ciclone no ensaio com 100% de biomassa, o qual deixa de existir com a incorporação de lamas durante a queima de biomassa.

Para o P, constatou-se que a maior concentração ocorreu no ensaio realizado com maior percentagem de lamas secundárias, que é também o material, que apresentou o teor mais elevado em P. Verificou-se no entanto que, nos ensaios com incorporação de lamas primárias,

a concentração deste elemento nas cinzas do 2º ciclone, parece decrescer, o que não é de estranhar pois a lama primária é o combustível com menor teor de P na sua cinza (0,12%, Tabela 22).

O C apresentou valores baixos para os 4 ensaios. Contudo, no ensaio com 20% de lamas secundárias, esta concentração foi significativamente mais baixa, indiciando mais uma vez, uma boa combustão deste tipo de material. Na Tabela 24 pode verificar-se que a introdução das lamas (1ª e 2ª) à combustão de biomassa não originou maiores teores de C nas cinzas recolhidas no 2º ciclone da instalação.

Na Tabela 25 apresentam-se os valores obtidos para os metais pesados, nas cinzas do 2º ciclone.

Tabela 25 – Concentração de metais pesados nas cinzas do 2º ciclone				
Parâmetros	Cinzas 2º Ciclone			
	100B	80B 20L_{2a}	80B 10L_{1a} 10L_{2a}	90B 5L_{1a} 5L_{2a}
	mg/kg			
Cd	8,7	<LQ=4,0	<LQ=4,0	<LQ=4,0
Cu	370	208	103	117
Mn	299	367	1702	1902
Pb	113	186	163	184
Zn	599	177	464	423
Ba	313	430	283	260
Sb	<LQ=0,06	0,08	<LQ=0,06	<LQ=0,06
Se	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
As	21,6	81	28	5,8
Hg	0,038	0,579	0,180	0,038

Com a incorporação de lamas nos ensaios de combustão, não se detectou um aumento da concentração de Cd e de Se, nas cinzas do 2º ciclone, verificando-se que nos 3 ensaios realizados com incorporação de lamas, ambos os metais apresentaram concentrações abaixo dos limites de quantificação.

Relativamente ao Cu e ao Zn, verificou-se que no ensaio realizado com 100% de biomassa o teor destes elementos foi superior nas cinzas do 2º ciclone. A adição de lamas parece não aumentar a concentração destes elementos neste tipo de cinzas.

Na caracterização dos combustíveis verificou-se que a concentração de Mn das lamas primárias não era significativamente superior à da biomassa, ao contrário das lamas secundárias, cujo valor era 5 vezes superior. Contudo, foi nos ensaios realizados com

incorporação de lamas primárias que se detectou o aumento mais significativo da concentração deste metal. As lamas primárias parecem ter influenciado significativamente o teor de Mn nas cinzas do 2º ciclone.

O Pb também apresentou concentrações mais elevadas nos ensaios realizados com lamas. Ainda que este aumento não tenha sido tão significativo, notou-se alguma influência nas cinzas do 2º ciclone, relativamente à concentração deste metal pesado.

Para o Ba, o As e o Hg, foi no ensaio com maior incorporação de lamas secundárias que se registaram as concentrações mais elevadas destes metais. Contudo, com incorporações mais pequenas de lamas, esta influência parece ser pouco significativa.

3.4. Caracterização dos lixiviados das cinzas

No que diz respeito ao pH, foi nas cinzas do 2º ciclone que se verificou a maior variação do pH, sendo que nas cinzas do leito e do 1º ciclone não houve uma variação significativa deste parâmetro. Para todos os lixiviados, para os 4 ensaios e para os 3 tipos de cinzas, o pH apresentou características alcalinas. Para as cinzas do 2º ciclone, não se procedeu à análise deste parâmetro para o 1º ensaio por insuficiência de amostra. Estes resultados são ilustrados na Figura 20.

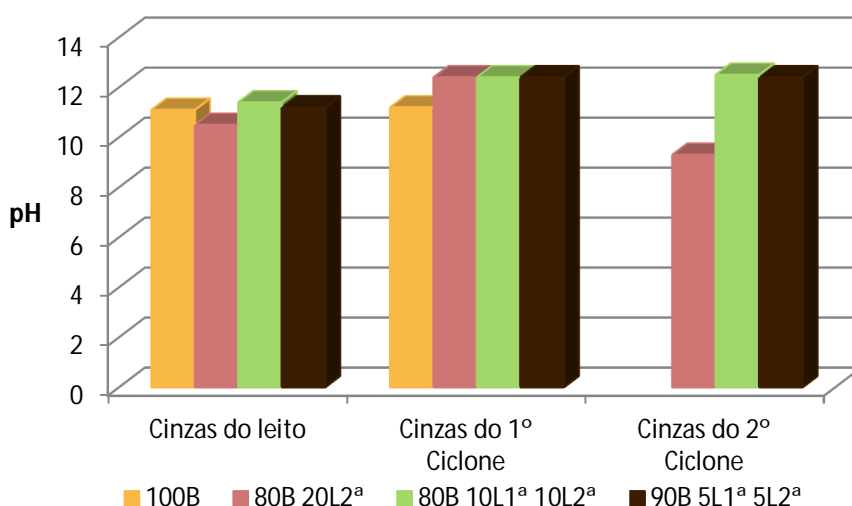


Figura 20 – Variação do pH para os 4 ensaios, nos lixiviados das cinzas do leito, 1º e 2º Ciclone

Nas cinzas do 1º ciclone verificou-se uma ligeira subida do pH, do ensaio realizado com 100% de biomassa, para os restantes ensaios. Ainda que não muito significativamente, a incorporação de lamas parece influenciar os valores de pH das cinzas do 1º ciclone.

O mesmo comportamento foi verificado para as cinzas do 2º ciclone, sendo esta variação mais expressiva neste caso.

Para as cinzas do leito, verificou-se que a variação do pH mais significativa ocorreu no ensaio com maior incorporação de lamas secundárias (20% de lamas secundárias), onde se registou uma ligeira descida do pH. Nos restantes ensaios os valores de pH mantiveram-se relativamente constantes. Considerando como possível destino a dar às cinzas do leito, a deposição em solos agrícolas ou florestais, a influência da incorporação das lamas, na qualidade das cinzas resultantes, é relevante. A deposição de cinzas com valores de pH muito baixos ou muito elevados em solos agrícolas ou florestais pode comprometer a qualidade dos mesmos.

Os resultados da condutividade dos lixiviados obtidos são ilustrados na Figura 21.

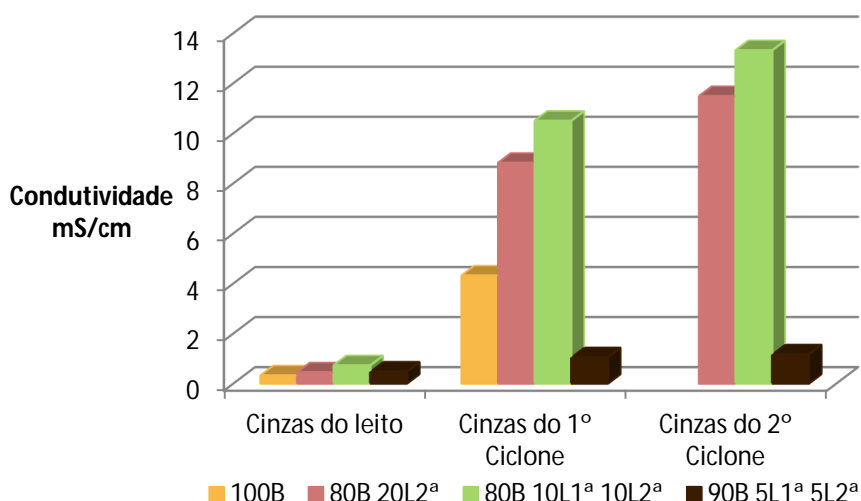


Figura 21 – Variação da condutividade para os 4 ensaios, nos lixiviados das cinzas do leito, 1º e 2º Ciclone

A incorporação das lamas nos ensaios de combustão, parece não ter afectado a condutividade dos lixiviados das cinzas do leito, tendo-se verificado valores sem alterações significativas ao longo dos 4 ensaios. As cinzas do 1º e do 2º ciclone, apresentaram um comportamento similar, embora se tenha verificado, com a incorporação de lamas, um aumento significativo da condutividade ao longo dos 3 primeiros ensaios. Contudo, no último ensaio, e para os três tipos de cinzas, os valores de condutividade obtidos foram muito semelhantes.

Os resultados de COD apresentam-se na Tabela 26.

Tabela 26 – Caracterização COD nos lixiviados de cinzas

Lixiviados	Unidade	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
Cinzas do leito	mg/kg	80	88	81	148,3
Cinzas do 1º Ciclone	mg/kg	36	129	100	28,4
Cinzas do 2º Ciclone	mg/kg	1)	154	108	8,6

1) Não analisado por insuficiência de amostra

Nas cinzas do leito, os resultados de COD mantiveram-se sem variações significativas nos ensaios realizados com biomassa, com biomassa e 20% de lamas secundárias e para o ensaio realizado com 10% de cada tipo de lamas mais 80% de biomassa. Contudo, registou-se uma subida para quase o dobro no ensaio realizado com a menor incorporação dos dois tipos de lamas. Nas cinzas do 1º ciclone e do 2º ciclone, a incorporação das lamas secundárias parece afectar o COD nos lixiviados, verificando-se uma descida de COD com a diminuição da quantidade de lamas secundárias incorporadas nos ensaios de combustão. O aumento de COD na presença das lamas secundárias parece indiciar alguma influência na eficiência do processo de combustão. Para as cinzas do 2º ciclone, não se procedeu à análise deste parâmetro para o ensaio realizado com 100% de biomassa por insuficiência de amostra.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados referentes ao Cl^- , F^- , SO_4^{2-} e NO_3^- .

Tabela 27 – Variação da concentração de Cl^- , F^- , SO_4^{2-} e NO_3^- nos lixiviados de cinzas

Lixiviados	Parâmetro	Un.	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
Cinzas Leito	Cl^-	mg/kg	<LQ=5	17	240	96
Cinzas 1ºCiclone			7070	2150	2280	1850
Cinzas 2º Ciclone			1)	43320	17390	10740
Cinzas Leito	F^-	mg/kg	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5
Cinzas 1ºCiclone			<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5
Cinzas 2º Ciclone			1)	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5
Cinzas Leito	SO_4^{2-}	mg/kg	<LQ=5	294	360	920
Cinzas 1ºCiclone			1183	17590	16190	14370
Cinzas 2º Ciclone			1)	18310	19700	18380
Cinzas Leito	NO_3^-	mg/kg	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5	10
Cinzas 1ºCiclone			<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5
Cinzas 2º Ciclone			1)	<LQ=5	<LQ=5	<LQ=5

1) Não analisado por insuficiência de amostra

Não foi detectada a presença de fluoretos em qualquer um dos ensaios. No que diz respeito aos nitratos, apenas para o ensaio realizado com incorporação dos dois tipos de lamas foi detectada a sua presença. Para estes elementos, a incorporação das lamas, parece não ter influenciado o seu teor, nos lixiviados das cinzas resultantes.

Relativamente ao Cl, verificou-se que, a incorporação de lamas influenciou o teor deste elemento nos lixiviados resultantes das cinzas do leito. No ensaio realizado apenas com biomassa, este elemento estava abaixo do limite de quantificação, e nos restantes ensaios apresentou valores mais altos. Para as cinzas do 1º ciclone, o mesmo não se verificou, sendo que foi o ensaio com 100% de biomassa, onde se registou o teor mais elevado de Cl. Para as cinzas do 2º ciclone, não havendo dados do ensaio realizado com 100% de biomassa, pode-se apenas fazer uma análise comparativa dos ensaios realizados apenas com lamas secundárias e os ensaios realizados com lamas primárias e secundárias. Verificou-se que no ensaio com 20% de lamas secundárias, o teor em Cl foi significativamente superior ao dos restantes ensaios. Considerando que este foi o combustível com maior teor de Cl, estes resultados poderão traduzir essa característica.

Para o SO_4^{2-} é clara a influência que a incorporação de lamas tem nos lixiviados resultantes das cinzas. Para as cinzas do leito, no ensaio realizado com 100% de biomassa não foi detectado SO_4^{2-} e nos restantes ensaios foi detectada a sua presença, tendo o valor mais alto correspondido ao ensaio realizado com 5% de cada tipo de lama. Para os lixiviados das cinzas do 1º ciclone detectou-se a presença de SO_4^{2-} em todos os ensaios, registando-se uma subida significativa nos ensaios realizados com incorporação de lamas. Para os lixiviados resultantes das cinzas do 2º ciclone, não foi possível retirar conclusões, apenas se verificou que não houve uma variação significativa do teor de SO_4^{2-} para os ensaios realizados com diferentes percentagens de incorporação de lamas.

Na Tabela 28 são apresentados os resultados da caracterização química dos lixiviados de cinzas.

Tabela 28 – Caracterização do Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si nos lixiviados de cinzas

Lixiviados	Parâmetro	Un.	100B	80B 20L ₂ ^a	80B 10L ₁ ^a 10L ₂ ^a	90B 5L ₁ ^a 5L ₂ ^a
Cinzas Leito			<LQ=10	73	190	81
Cinzas 1ºCiclone	Al	mg/kg	11	15	<LQ=10	<LQ=10
Cinzas 2º Ciclone			1)	210	<LQ=10	<LQ=10
Cinzas Leito	Ca	mg/kg	290	430	700	520
Cinzas 1ºCiclone			4530	9630	13350	13820
Cinzas 2º Ciclone			1)	6700	12970	15940
Cinzas Leito	Fe	mg/kg	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas 1ºCiclone			<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas 2º Ciclone			1)	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas Leito	K	mg/kg	25	36	88	44
Cinzas 1ºCiclone			1360	4030	2530	3210
Cinzas 2º Ciclone			1)	3030	10570	8570

1) Não analisado por insuficiência de amostra

Cont. Tabela 28 – Caracterização do Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Si nos lixiviados de cinzas

Lixiviados	Parâmetro	Un.	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
Cinzas Leito			5	2	0,7	2
Cinzas 1º Ciclone	Mg	mg/kg	23	<LQ=0,5	<LQ=0,5	3
Cinzas 2º Ciclone			1)	16	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas Leito			7	18	150	14
Cinzas 1º Ciclone	Na	mg/kg	5020	2640	710	1120
Cinzas 2º Ciclone			1)	24870	5680	3000
Cinzas Leito			94	48	19	50
Cinzas 1º Ciclone	Si	mg/kg	44	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10
Cinzas 2º Ciclone			1)	<LQ=10	<LQ=10	<LQ=10

2) Não analisado por insuficiência de amostra

A incorporação de lamas nos ensaios de combustão parece não ter influenciado a concentração de Fe nos lixiviados, a sua concentração situou-se abaixo do limite de quantificação em todos os ensaios.

No caso do Mg e Si, o ensaio realizado com 100% de biomassa, apresentou as concentrações mais elevadas destes elementos. Nos restantes ensaios, a concentração destes elementos apresentou valores mais baixos, sobretudo nas cinzas do 1º e do 2º ciclone, onde foram registados valores abaixo dos limites quantificáveis.

Para o Al, Ca e K, a incorporação das lamas parece ter influenciado a sua concentração nos lixiviados dos dois tipos de cinzas, leito e 1º ciclone. O ensaio realizado com biomassa apresentou teores significativamente mais baixos destes elementos, sendo mais relevante a diferença nas cinzas do 1º ciclone.

O Na apresentou um comportamento distinto dos restantes elementos, sendo que o efeito da incorporação das lamas foi detectado apenas nas cinzas do leito, onde se registou um aumento deste elemento nos ensaios realizados com lamas. O mesmo não se verificou nas cinzas do 1º ciclone, foi no ensaio realizado com 100% de biomassa que se registaram as concentrações mais elevadas de Na. Relembrando o subcapítulo 3.3.3., verificou-se que foi também no ensaio realizado com 100% de biomassa, que os teores de Na apresentaram os valores mais elevados, pelo que, seria de esperar que nos lixiviados resultantes, este parâmetro apresentasse também, concentrações mais elevadas.

Os resultados obtidos para os metais pesados nos lixiviados de cinzas apresentam-se na Tabela 29.

Tabela 29 – Concentração de metais pesados nos lixiviados de cinzas

Lixiviados	Parâmetro	Un.	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
Cinzas Leito	Cd	mg/kg	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas do 1º ciclone			<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas do 2º ciclone			1)	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas Leito	Cu	mg/kg	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas do 1º ciclone			<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas do 2º ciclone			1)	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas Leito	Mn	mg/kg	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas do 1º ciclone			<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas do 2º ciclone			1)	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas Leito	Ni	mg/kg	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas do 1º ciclone			<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas do 2º ciclone			1)	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas Leito	Pb	mg/kg	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas do 1º ciclone			<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5	<LQ=0,5
Cinzas do 2º ciclone			1)	<LQ=0,5	0,6	0,05
Cinzas Leito	Zn	mg/kg	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas do 1º ciclone			<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2	<LQ=0,2
Cinzas do 2º ciclone			1)	<LQ=0,2	0,2	<LQ=0,2
Cinzas Leito	Sb	mg/kg	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cinzas do 1º ciclone			0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cinzas do 2º ciclone			1)	<0,003	<0,003	<0,003
Cinzas Leito	Se	mg/kg	<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Cinzas do 1º ciclone			<0,009	<0,009	<0,009	<0,009
Cinzas do 2º ciclone			1)	<0,009	<0,009	<0,009

1) Não analisado por insuficiência de amostra

No que diz respeito aos metais pesados, não foi detectada a presença, em todos os lixiviados de cinzas de Cd, Cu, Mn, Ni e Se. A incorporação de lamas nos ensaios de combustão parece não ter tido influência na concentração dos metais atrás referidos nos lixiviados das cinzas.

Para o Pb e o Zn verificou-se que também para as cinzas do leito e do 1º ciclone os teores analisados estavam abaixo dos limites de quantificação. Para as cinzas do 2º ciclone, ainda que em concentrações pouco significativas, detectou-se a presença destes metais para alguns ensaios. No caso do Pb foi detectada a presença deste metal para os ensaios com incorporação de lamas primárias. Para o Zn, apenas no ensaio com incorporação de 10% de cada tipo de lamas, foi detectada a sua presença. Tendo em conta que os valores registados foram reduzidos, pode concluir-se que a influência da incorporação de lamas na lixiviação destes metais a partir das cinzas produzidas em todos os ensaios de combustão, parece ter sido pouco significativa.

O As, ilustrado na Figura 22, apresentou concentrações significativamente mais baixas do que os elementos referidos anteriormente, para os 4 ensaios. No ensaio 90B 5L1^a 5L2^a não foi detectado As nos lixiviados dos três tipos de cinzas. Conforme se pode verificar, no ensaio realizado com 100% de biomassa, nas cinzas do leito e do 1º ciclone, foi onde se obtiveram as concentrações mais elevadas deste metal, pelo que, as lamas primárias e secundárias, apesar de, na sua composição apresentarem As, não tiveram influência nos lixiviados resultantes das cinzas.

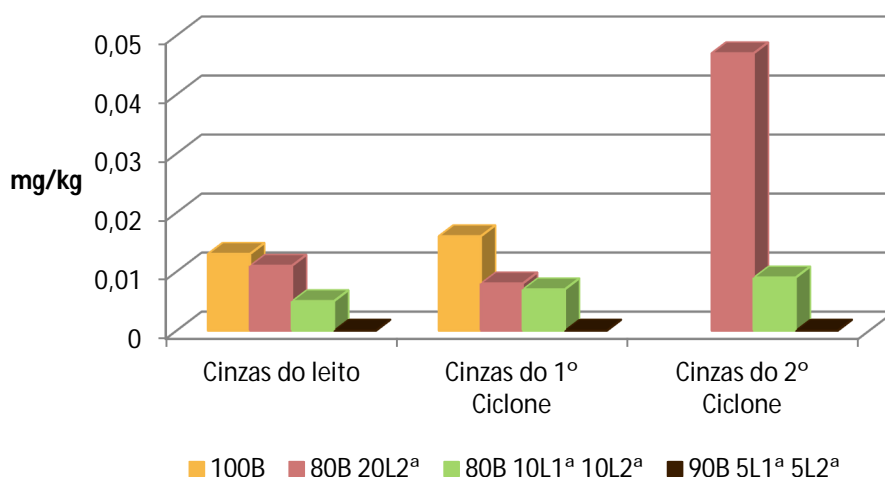


Figura 22 – Variação da concentração de As nos lixiviados de cinzas

O metal que apresentou a concentração mais elevada foi o Cr, e a variação dessa concentração encontra-se ilustrada na Figura 23.

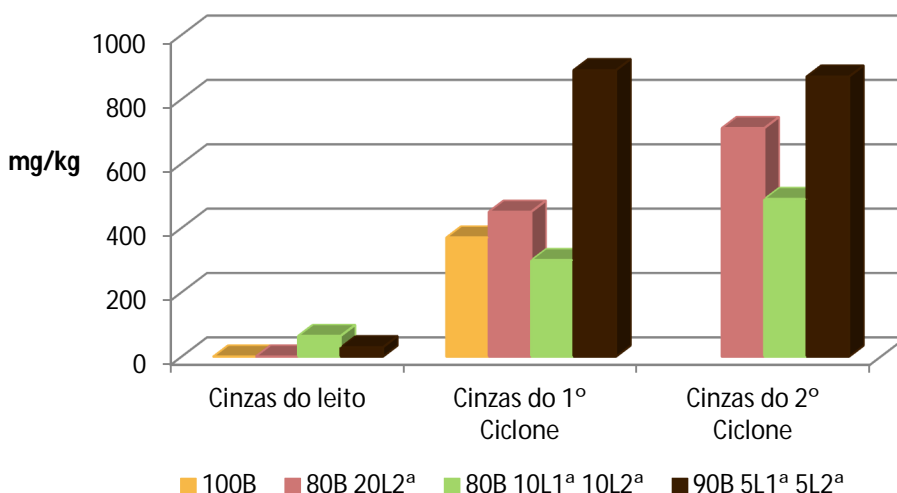


Figura 23 – Variação da concentração de Cr nos lixiviados de cinzas

É possível verificar que nos lixiviados das cinzas do leito este metal pesado apresentou as concentrações mais baixas, não tendo sido detectado no 1º e 2º ensaios. Para as cinzas do 1º

ciclone, o aumento mais significativo da concentração deste metal ocorreu no ensaio com 5% de cada tipo de lama. Nos restante ensaios registaram-se algumas variações, mas pouco significativas.

A variação da concentração do Mo nos lixiviados de cinzas encontra-se ilustrada na Figura 24.

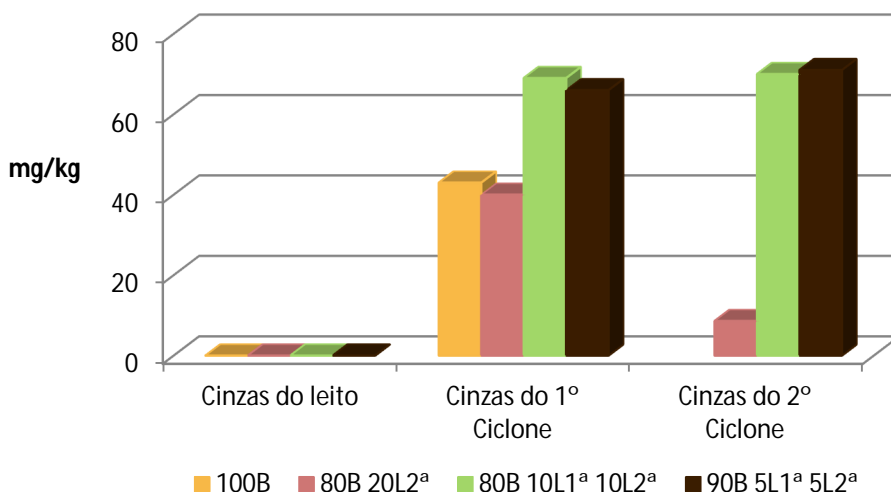


Figura 24 – Variação da concentração de Mo nos lixiviados de cinzas

Relativamente às cinzas do leito, a incorporação de lamas nos ensaios de combustão não teve efeito sobre a concentração deste metal, para todos os ensaios de combustão, a concentração obtida esteve abaixo do limite de quantificação. Nas cinzas do 1º ciclone, verificou-se que esta influência também não se registou no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias, contudo, nos ensaios com lamas primárias, registou-se um ligeiro aumento da concentração do Mo. Relativamente às cinzas do 2º ciclone, verificou-se que os ensaios com incorporação de lamas primárias, registaram concentrações significativamente superiores à do ensaio realizado sem a presença destas.

Na Figura 25 é possível observar-se a variação da concentração do Ba, nos lixiviados produzidos a partir dos três tipos de cinzas para os quatro ensaios.

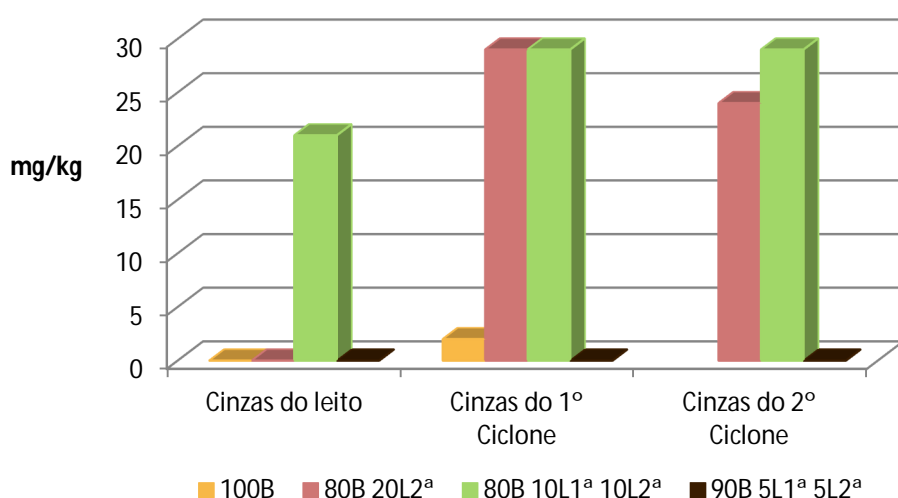


Figura 25 – Variação da concentração de Ba nos lixiviados de cinzas

Para o ensaio realizado com 5% de cada tipo de lamas, não foi detectado Ba para os três tipos de cinzas. Para as cinzas do leito, no ensaio realizado com menor percentagem de biomassa, foi registada a concentração mais elevada de Ba, sendo que para os restantes ensaios, este metal esteve abaixo dos limites quantificáveis. Relativamente aos lixiviados de cinzas do 1º ciclone, a variação não foi muito significativa nos três ensaios onde este metal foi detectado. De um modo geral, a concentração de Ba parece não ter sido afectada nos lixiviados de cinzas resultantes dos ensaios de combustão realizados com incorporação de lamas secundárias e/ou primárias.

3.5. Ensaio ecotoxicológico - Lixiviados

Na Tabela 30 apresentam-se os resultados da caracterização ecotoxicológica dos lixiviados das cinzas produzidas nos 4 ensaios de combustão, através da Concentração Efectiva dos lixiviados que promove a inibição de 50% da bioluminescência (CE_{50}) da bactéria *Vibrio fischeri* em 30 minutos de exposição.

Tabela 30 – Caracterização ecotoxicológica dos lixiviados de cinzas resultantes dos ensaios de combustão

Indicador biológico e Unidade	Ensaio de combustão	Cinzas do leito	Cinzas 1º ciclone	Cinzas 2º ciclone
<i>V. fischeri</i> CE_{50} – 30 minutos (%)	100B	>99	>99	1)
	80B 20L ₂ ^a	>99	66,8	9,4
	80B 10L ₁ ^a 10L ₂ ^a	>99	<1	<1
	90B 5L ₁ ^a 5L ₂ ^a	63,1	<1	<1

1) Não analisado por insuficiência de amostra

Como proposta de classificação da ecotoxicidade considera-se a apresentada na Tabela 31.

Tabela 31 – Classificação da ecotoxicidade dos lixiviados de cinzas			
Referência	Pouco Tóxico	Tóxico	Muito Tóxico
Vasseur <i>et al.</i>	$10\% < CE_{50} \leq 100\%$	$1,0\% < CE_{50} \leq 10\%$	$CE_{50} \leq 1,0\%$

Verificou-se que, por um lado, nos lixiviados resultantes dos ensaios em que apenas foi utilizada biomassa, não foram detectados níveis de ecotoxicidade e, por outro, as cinzas do leite, para qualquer ensaio realizado, não apresentaram ecotoxicidade.

Os lixiviados resultantes das cinzas dos ensaios com incorporação de lamas primárias foram os que conduziram a efeitos ecotóxicos mais elevados, para o bioindicador analisado tanto para as cinzas do 1º ciclone, como para as do 2º ciclone. No ensaio realizado com biomassa e lamas secundárias, apenas os lixiviados produzidos a partir das cinzas do 2º ciclone apresentaram um efeito ecotóxico significativo.

3.6. Emissões atmosféricas

3.6.1. Introdução

Na Figura 22, apresentam-se as concentrações de O₂ e CO₂ nos gases de exaustão do LFB, para cada um dos ensaios de combustão. É possível concluir que o “excesso de ar” utilizado se manteve constante em todos os ensaios.

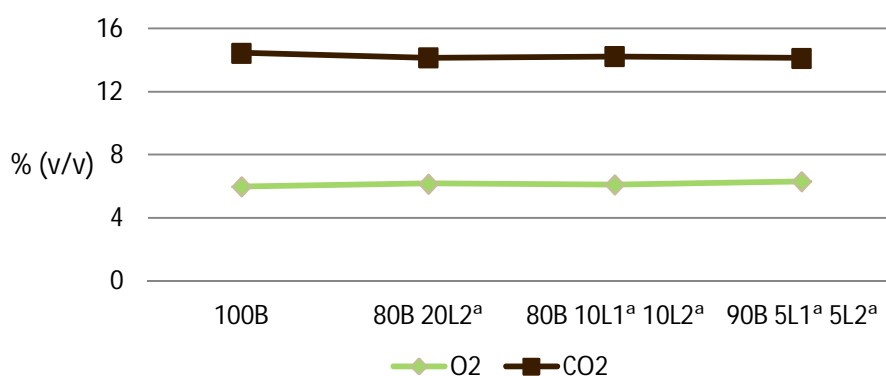


Figura 26 - Variação da concentração de O₂ e CO₂ por ensaio de combustão

Na Tabela 32 apresenta-se o comparativo dos valores de emissão de CO, NO_x e SO₂ obtidos para os quatro ensaios, com os valores limite de emissões da caldeira de biomassa de uma fábrica de pasta e de papel.

Tabela 32 – Comparativo da concentração de CO, NO_x, SO₂ e COV com os valores limites de emissão estipulados para uma caldeira de leito fluidizado de uma fábrica de produção de pasta e de papel ⁽¹⁾

Ensaio	CO		NO _x		SO ₂		COV	
	Emissão	VLE	Emissão	VLE	Emissão	VLE	Emissão	VLE
mg/m ³ (n)								
100B	3	1000	270	400	4	160	< LD	50
80B 20L _{2a}	4		430		234		< LD	
80B 10L _{1a} 10L _{2a}	4		377		9		< LD	
90B 5L _{1a} 5L _{2a}	3		347		3		< LD	

⁽¹⁾ Estes resultados referem-se a um teor de 6% de O₂ e gás seco

Ao longo dos 4 ensaios registaram-se algumas variações significativas, sobretudo no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias.

3.6.2. CO

Relativamente ao CO, esta variação foi a menos significativa, tendo os valores obtidos apresentado um comportamento semelhante para os 4 ensaios. As baixas emissões de CO obtidas evidenciam uma elevada eficiência de oxidação dos combustíveis, já verificada atrás pelos baixos teores de C nas diversas correntes de cinzas obtidas.

Verifica-se que para o CO, os valores obtidos nos ensaios encontram-se abaixo dos valores limites de emissão.

Na Tabela 33 pode ser verificado que a incorporação de lamas primárias e secundárias parece não ter afectado significativamente o valor da eficiência de conversão de combustível (calculado com base na conversão do carbono), a qual ficou claramente acima dos 99% em todos os ensaios.

Tabela 33 – Eficiência de conversão dos combustíveis nos 4 ensaios

100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
99,17%	99,59%	99,09%	99,20%

3.6.3. NO_x

No que diz respeito à emissão de NO_x, verificou-se que a incorporação de lamas nos ensaios de combustão teve alguma influência nos níveis obtidos desta família de gases. Os três ensaios realizados com incorporação de lamas apresentaram valores significativamente superiores aos do ensaio realizado com 100% de biomassa. Considerando a caracterização

das lamas secundárias, verificou-se que o teor em N foi significativamente superior ao registado na biomassa e nas lamas primárias.

Comparando os valores limite de emissão de NO_x e os valores de NO_x obtidos, verifica-se que estes foram ultrapassados apenas no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias, em cerca de 30 mg/m^3 . Nos ensaios realizados com lamas primárias, os valores de NO_x foram inferiores e encontraram-se abaixo do valor limite de emissão, pelo que a sua incorporação simultânea com as lamas secundárias parece ter tido um efeito positivo na emissão deste poluente.

Na Figura 27 verifica-se que a emissão de NO_x resulta da conversão de apenas uma pequena fracção do N do combustível (menos de 20%). Se assim não fosse, considerando a emissão máxima de NO_x ilustrada, esta ultrapassaria sempre os valores limite de emissão. O valor mais elevado de conversão do N em NO_x foi registado no ensaio de combustão realizado com 100% de biomassa, apesar de ser este o combustível com o teor de N mais baixo.

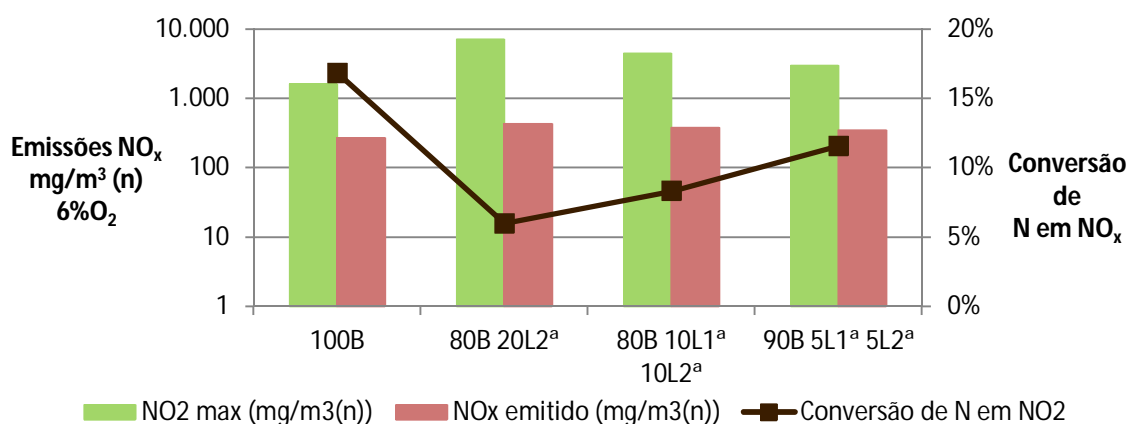


Figura 27 – Comparativo das emissões NO_2 max e NO_x emitido com a percentagem de conversão de N em NO_x

Nestes ensaios observou-se que o aumento das emissões de NO_x não é linear relativamente aos teores de N. Existe uma tendência para que a conversão de N em NO_x baixe com o aumento do teor deste elemento no combustível (Figura 28).

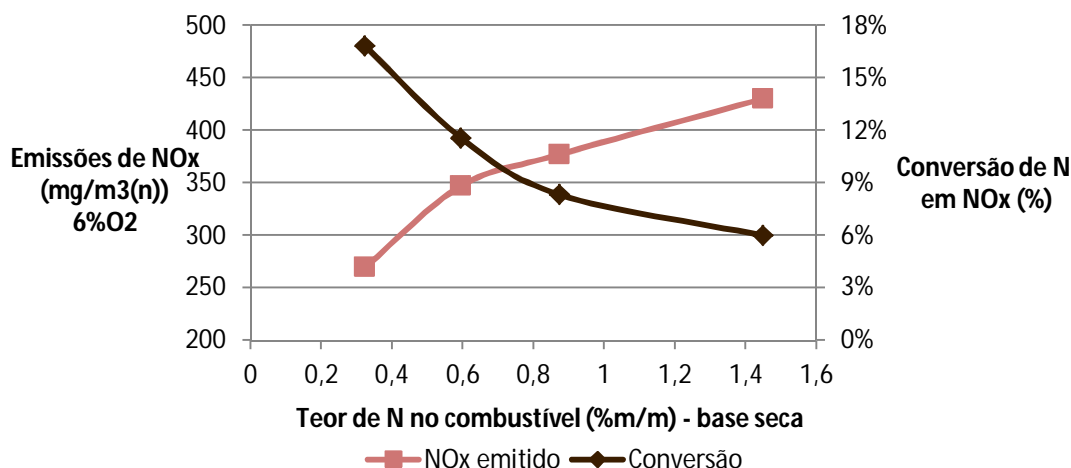


Figura 28 – Comparativo da variação das emissões de NO_x e da conversão de N em NO_x com o teor de N nos combustíveis

Relativamente ao N₂O, os valores obtidos estavam abaixo dos valores de detecção (< LD= 1 ppmv). Considerando o baixo teor em N da biomassa, a combustão deste material não produz habitualmente quantidades significativas de N₂O. Contudo, tendo em conta a caracterização das lamas secundárias, onde se verificou uma concentração mais elevada de N, seria expectável um aumento das emissões de N₂O. Por outro lado, este tipo de lamas gera quantidades significativas de precursores de N₂O, como o HCN (Abelha, 2005; Abelha *et al.*, 2008). Tais situações não foram verificadas nos ensaios de combustão realizados. Pode explicar-se este comportamento tendo em conta as temperaturas alcançadas entre as cotas 1-2 m do LFB (≈900-1050°C) e atendendo a que o N₂O se decompõe rapidamente a temperaturas superiores a 950°C.

3.6.4. SO₂

No que diz respeito ao valor limite de emissão estipulado para o SO₂, verificou-se que este valor foi ultrapassado em 74 mg/m³ no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias. Nos restantes ensaios, os valores obtidos foram muito inferiores ao valor limite de emissão definido para este poluente atmosférico.

Na Figura 29 pode verificar-se uma das vantagens de se utilizar a tecnologia de leito fluidizado para a combustão deste tipo de materiais. A emissão de SO₂ obtida nos ensaios realizados foi claramente inferior à emissão que se poderia esperar se todo o S do combustível fosse convertido a SO₂. A operação do leito a uma temperatura entre os 800 e 850°C permite otimizar a reacção de retenção do SO₂ na fase sólida (CaSO₄) se houver Ca no sistema, o qual pode estar presente na composição do combustível, ou ser adicionado ao leito (por exemplo CaCO₃).

No presente caso, a eficiência de retenção de S, que foi de cerca de 98% no caso da combustão de 100% de biomassa florestal, baixou significativamente no ensaio com incorporação de 20% de lamas secundárias. Verificou-se também que a incorporação de lamas primárias teve um efeito positivo na retenção do SO_2 , elevando este valor para perto dos 100%.

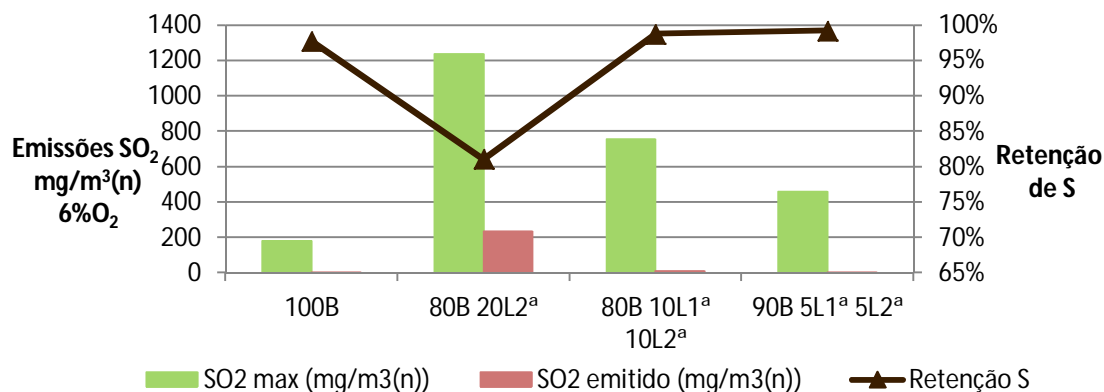


Figura 29 - Comparativo das emissões SO_2 max e emitido com a percentagem de retenção de S

Observou-se uma subida muito significativa da emissão de SO_2 no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias, que foi o combustível que apresentou a concentração mais elevada de S na sua composição. Por outro lado, as lamas secundárias apresentaram, na sua composição, teores consideráveis de Ca, pelo que seria de esperar que o aumento de SO_2 não fosse tão significativo, com a captura do SO_2 através da formação de CaSO_4 . Contudo, considerando os valores dos teores de P nos combustíveis, e a possibilidade de formação de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, o Ca pode deixar de estar totalmente disponível para a captura do SO_2 (Elled *et al.*, 2006) observando-se assim, um aumento muito significativo deste parâmetro nas emissões atmosféricas resultantes.

Na Figura 30 representa-se a variação da percentagem de retenção do S e da razão molar Ca/S, em função da composição do combustível utilizado. Verifica-se que a diminuição significativa da percentagem de retenção de S, no ensaio de combustão com 20% de lamas secundárias, não pode ser justificada pela ligeira queda no valor de Ca/S. No entanto, considerando o valor da razão $(\text{Ca}-1,5\text{P})/\text{S}$, verifica-se que existiu uma diferença maior entre aqueles ensaios, a qual poderá justificar a diminuição da retenção do S para um valor próximo dos 80%.

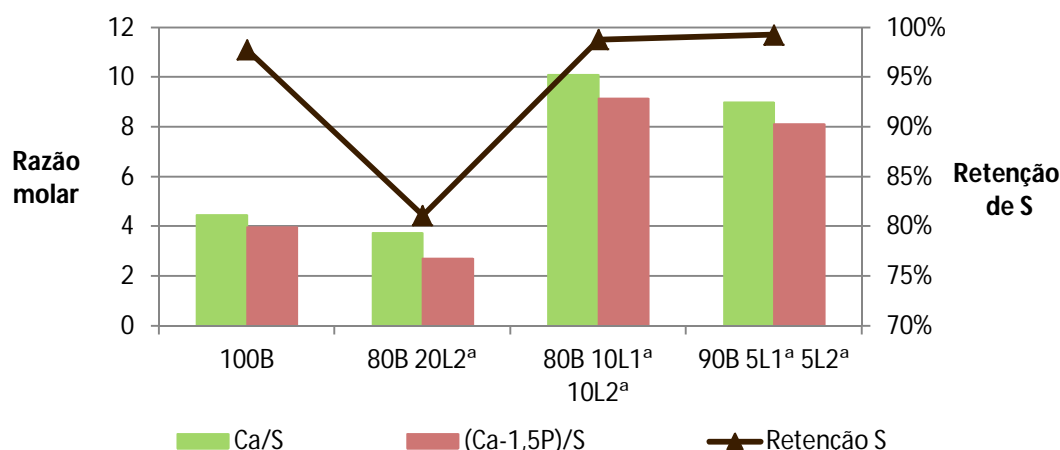


Figura 30 – Comparativo da razão molar Ca/S e Ca-1,5P/S com a percentagem de retenção de S

3.6.5. Partículas totais em suspensão

Na Tabela 34 apresenta-se o comparativo dos valores da concentração de partículas totais suspensas presentes nos gases de exaustão do LFB, ao longo dos quatro ensaios de combustão realizados e o valor limite de emissão de uma caldeira de biomassa de uma fábrica de produção de pasta e de papel.

Tabela 34 – Comparativo da concentração de partículas totais suspensas presentes nos efluentes atmosféricos do LFB e os valores limites de emissão estipulados para a caldeira de leito fluidizado de uma fábrica de produção de pasta e de papel ⁽¹⁾

Ensaio	PTS	VLE
mg/m ³ (n)		
100B	99	95
80B 20L ₂ ^a	77	
80B 10L ₁ ^a 10L ₂ ^a	54	
90B 5L ₁ ^a 5L ₂ ^a	87	

⁽¹⁾ Estes resultados referem-se a um teor de 6% de O₂ e gás seco

Considerando os valores limites de emissão, verifica-se que em apenas um dos ensaios foi ultrapassado o valor estipulado, o qual ocorreu no ensaio realizado com 100% de biomassa. Nos restantes ensaios, que incorporaram as lamas em percentagens variáveis, constatou-se que os valores de partículas totais, se encontraram abaixo dos valores limites de emissão. Parece que, apesar de se tratarem de materiais com teores em cinza mais elevados, a incorporação de lamas na combustão de biomassa florestal, diminui a formação de partículas de menores dimensões (< 5 µm), reduzindo assim a sua emissão para a atmosfera. Pode concluir-se que a incorporação de lamas teve um efeito positivo na redução da concentração de partículas nos efluentes atmosféricos e que o efeito da lama primária foi o mais acentuado.

3.6.6. Compostos halogenados

Na Tabela 35 apresentam-se os resultados obtidos para as emissões de Cl^- e F^- .

Tabela 35 – Concentração de compostos halogenados presentes nos efluentes atmosféricos do LFB⁽¹⁾

Ensaio	LFB ⁽¹⁾	
	Cl^-	F^-
	mg/m ³ (n)	
100B	5	<LQ (LQ=0,1)
80B 20L_{2a}	38	<LQ (LQ=0,1)
80B 10L_{1a} 10L_{2a}	6	<LQ (LQ=0,1)
90B 5L_{1a} 5L_{2a}	15	<LQ (LQ=0,1)

⁽¹⁾Estes resultados referem-se a um teor de 6% de O_2 e gás seco

Pode verificar-se que a concentração de F^- foi inferior ao limite de quantificação em todos os ensaios realizados.

Relativamente ao Cl^- , verifica-se que a concentração mais elevada correspondeu ao ensaio realizado com 20% de lamas secundárias (combustível com maior teor em Cl^-), sendo esta diferença significativa, apresentando um valor 7-8 vezes mais elevado do que a concentração obtida no ensaio realizado com 100% de biomassa. A incorporação das lamas primárias parece ter limitado o efeito sobre o teor de Cl^- registado nos efluentes atmosféricos, pois observou-se uma descida significativa deste elemento nos ensaios que incluíram as lamas primárias, sobretudo no ensaio com maior incorporação deste tipo de lamas (10%). Este facto pode ser explicado pelo elevado teor em Ca das lamas primárias, ajudando na retenção do Cl^- , através da formação de CaCl_2 (Bramer, 1995, Partanen *et al.*, 2005).

3.6.7. Metais pesados

Os dados referentes à concentração de metais pesados nos gases de exaustão do LFB apresentam-se na Tabela 36.

Tabela 36 – Concentração de metais pesados presentes nos efluentes atmosféricos do LFB⁽¹⁾

Parâmetro	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
	mg/m ³ (n)			
Cd	<LQ (LQ=0,0041)	<LQ (LQ=0,0020)	<LQ (LQ=0,0022)	<LQ (LQ=0,0038)
Hg	0,0021	0,0040	0,0010	0,0009
Cu	0,022	0,010	0,006	<LQ (LQ=0,009)

⁽¹⁾Estes resultados referem-se a um teor de 8% de O_2

Cont. Tabela 36 - Concentração de metais pesados presentes nos efluentes atmosféricos do LFB⁽¹⁾

Parâmetro	100B	80B 20L _{2a}	80B 10L _{1a} 10L _{2a}	90B 5L _{1a} 5L _{2a}
mg/m ³ (n)				
Pb	0,057	0,043	0,013	0,044
Ni	0,089	0,028	0,007	0,013
As	<LQ (LQ=0,103)	<LQ (LQ=0,049)	<LQ (LQ=0,054)	<LQ (LQ=0,094)
Mn	0,236	0,155	0,142	0,114
Cr	0,722	0,251	0,198	0,216

¹⁾Estes resultados referem-se a um teor de 8% de O₂

Não foi detectado Cd nem As nos efluentes atmosféricos. O metal que apresenta a concentração mais elevada é o Cr. Conforme foi explicado anteriormente, este comportamento resulta da corrosão da própria caldeira.

Tendo em conta a caracterização dos combustíveis utilizados nos ensaios, as lamas secundárias, apresentaram teores significativamente superiores de Hg comparativamente à biomassa e também às lamas primárias, o que poderia constituir um problema nas emissões atmosféricas resultantes. Contudo, verificou-se que embora a concentração de Hg tenha aumentado no ensaio realizado com 20% de lamas secundárias, o valor permaneceu relativamente baixo. No ensaio realizado com 5% de lamas primárias e 5% de lamas secundárias, o teor foi inferior ao obtido no ensaio com biomassa.

Relativamente ao Cu, Pb, Ni, Mn e Cr, verificou-se que a incorporação de lamas secundárias e primárias, não incrementou as concentrações destes metais nos efluentes atmosféricos resultantes. Para estes 5 metais, os ensaios realizados com 100% de biomassa apresentaram os teores mais elevados.

4. Conclusão

Verificou-se que os três combustíveis utilizados neste trabalho experimental, biomassa, lamas primárias e secundárias, apresentaram características químicas significativamente diferentes, sendo esta diferença mais acentuada nas lamas secundárias. Salientam-se o PCI, as cinzas e o teor em humidade. O PCI apresentou valores superiores na biomassa e os valores mais baixos nas lamas primárias. Para as cinzas e para o teor de humidade registaram-se valores muito superiores nas lamas primárias e secundárias.

Relativamente à humidade e dada a impossibilidade de alimentação de materiais com teores muito elevados, caso das lamas secundárias, foi necessário proceder a uma trituração mais fina e posterior secagem. No caso das lamas primárias procedeu-se à secagem do material. Este pré-tratamento dos materiais permitiu que os quatro ensaios apresentassem perfis de temperatura semelhantes, tendo o ensaio realizado com 100% de biomassa atingido as temperaturas mais altas.

Verificou-se que a incorporação de lamas primárias e secundárias parece não ter afectado significativamente o valor da eficiência de conversão de combustível a qual ficou acima dos 99% em todos os ensaios.

Para a caracterização química das cinzas do leito, de um modo geral não se registaram diferenças muito significativas nos elementos em análise nos 4 ensaios realizados. Destaca-se o Ca, elemento que apresentou valores muito superiores nos ensaios realizados com incorporação de lamas. Na análise dos metais pesados verificou-se que na sua maioria, as concentrações encontraram-se abaixo do limite de quantificação, à excepção do Ba, que nos ensaios realizados com maior percentagem de lamas secundárias (20 e 10%), registou um aumento significativo da sua concentração relativamente aos restantes ensaios.

Considerando como destino possível a deposição deste tipo de cinzas em solos agrícolas/florestais e na ausência de regulamentação aplicável, por comparação com os valores limite estipulados para a deposição de lamas, verificou-se que os valores de metais pesados das cinzas resultantes, cumprem todos os valores limite.

Na caracterização química das cinzas do 1º ciclone registaram-se variações significativas para os diferentes ensaios. O P e o S registaram um aumento da sua concentração nos ensaios realizados com incorporação de lamas. Para o S, este aumento constitui um efeito positivo, pois contribui para a diminuição das emissões de SO₂ nos ensaios realizados com lamas. Nestas cinzas os metais pesados apresentaram variações no ensaio realizado apenas com incorporação de lamas secundárias (20%), como o Zn, o Mn, o As e o Hg.

Nas cinzas do 2º ciclone, nos ensaios realizados com incorporação de lamas secundárias (20%), verificaram-se variações significativas na concentração de alguns elementos como o Al, Fe, K, Si e Ti. Também se verificou uma maior retenção de S nas cinzas do 2º ciclone resultantes dos ensaios realizados com lamas, sobretudo com as lamas primárias. Este efeito positivo foi identificado também nas cinzas do 1º ciclone e referido no ponto anterior. Relativamente aos metais pesados, de um modo geral, pode afirmar-se que, nos ensaios realizados com incorporação dos dois tipos de lamas, não se registaram diferenças muito significativas. No ensaio realizado com maior percentagem de lamas (20% lamas secundárias), observaram-se algumas variações mais relevantes (ex. Ba, As e Hg).

Na análise do COD para os lixiviados de cinzas do 1º e do 2º ciclone, a incorporação de lamas secundárias parece indiciar alguma influência no processo de combustão, registando-se valores mais altos de COD nos ensaios realizados com maior percentagem de incorporação deste tipo de lamas.

Nos lixiviados de cinzas observaram-se algumas variações de concentração significativas para alguns dos elementos analisados. São exemplos, o Al, o Ca e o K, que apresentaram concentrações significativamente superiores nos lixiviados de cinzas leito e do 1º ciclone, nos ensaios realizados com lamas primárias e secundárias. Para a maioria dos metais pesados analisados, não se registaram variações significativas de concentração nos lixiviados dos três tipos de cinzas, resultantes dos quatro ensaios de combustão.

No que diz respeito à ecotoxicidade, os lixiviados resultantes das cinzas do 1º e 2º ciclone, dos ensaios realizados com incorporação dos dois tipos de lama, apresentaram níveis de ecotoxicidade significativos. Para os lixiviados das cinzas do leito não se observaram efeitos ecotóxicos significativos para qualquer um dos ensaios realizados.

Na análise das emissões atmosféricas, considerando os valores limite de emissão para uma caldeira de leito fluidizado para combustão de biomassa, verificou-se que para o CO, em todos os ensaios realizados, as concentrações encontraram-se abaixo do estipulado. Para o NO_x e o SO₂ estes valores foram ultrapassados apenas no ensaio realizado com maior incorporação de lamas (20% lamas secundárias).

Verificou-se por um lado que, a eficiência de retenção de S baixou significativamente no ensaio com incorporação de 20% de lamas secundárias, e por outro, que a incorporação de lamas primárias teve um efeito positivo na retenção do SO₂, elevando a percentagem de retenção para perto dos 100%.

A incorporação de lamas parece ter tido um efeito positivo na concentração de partículas nos efluentes atmosféricos, uma vez que, a maior concentração de PTS, foi registada no ensaio

realizado com 100% de biomassa, valor esse, que ultrapassou o valor limite de emissão definido para uma caldeira de leito fluidizado para combustão de biomassa em 4 mg/m^3 (n).

Para os metais pesados não se registaram variações significativas de concentrações nos efluentes atmosféricos resultantes, nos quatro ensaios realizados.

5. Referências Bibliográficas

Abelha, P. (2005) Estudo das emissões de Poluentes Gasosos Durante a Combustão de Carvão e Resíduos. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, Especialidade Engenharia da Reacção Química, FCT, UNL, Monte de Caparica, 282 pp.

Abelha, P., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., (2008) The release of nitrogen precursors from coal and biomass residues in fluidized bed. *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp. 363-371.

ADI Limited. (2005) *Pulp and Paper Sludge to Energy - Preliminary Assessment of Technologies*. CANMET Energy Technology Centre. Canada, 216 pp.

Araújo, D. (2008) *Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, FCT, UNL, Monte de Caparica, 157 pp.

Barbosa, R. (2005) Caracterização Ecotoxicológica de Escórias e Cinzas Resultantes da Co-Combustão de Lamas e Carvão. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para a obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, FCT, UNL, Monte de Caparica, 229 pp.

Bellote, A. F., Silva, H. D., Ferreira, C. A., Andrade, G. C. (1998) Resíduos da Indústria de celulose em plantios florestais. *Boletim de Pesquisa Florestal*, Colombo, n. 37, Jul./Dez., pp. 99-106.

Bramer EA. Flue gas emissions from fluidized bed combustion. Em: Valk M, editor. *Atmospheric fluidized bed coal combustion-research, development and application*. The Netherlands: Elsevier; 1995. p. 100.

Castanheira, E. G., Fernandes, P., Ferreira, C. M. (2003) Integração de uma central de compostagem de lamas mistas na ETAR de Coimbra. *VII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente*, Lisboa, 6-7 Novembro, Portugal, 9 pp.

CELPA – Associação da Indústria Papeleira 2009. *Boletim Estatístico 2008 - Indústria Papeleira Portuguesa*, pp. 92.

Decreto-Lei nº 152/2002, de 23 de Maio de 2002, Diário da República nº 119, Série I-A, que estabelece o regime jurídico a que fica sujeito o procedimento para a emissão de licença, instalação, exploração, encerramento e manutenção pós-encerramento de aterros destinados à deposição de resíduos e procede à transposição para a ordem jurídica nacional da Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril, relativa à deposição de resíduos em aterros.

Decreto-Lei nº 118/2006, de 18 de Junho de 2006, Diário da República nº 118, Série I-A, que aprova o regime jurídico a que fica sujeita a utilização agrícola das lamas de depuração.

Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro de 2006, Diário da República nº 171, Série I-A, que aprova o regime geral da gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril, e a Directiva n.º 91/689/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro.

Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de Outubro de 2009, Diário da República nº 192, Série I, que estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, promovendo a sua correcta utilização.

Directiva 1999/31/CE do Conselho de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros. *Jornal Oficial L 182 de 16-06-1999*.

Directiva 86/278/CEE do Conselho de 12 de Junho de 1986, relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração. Jornal Oficial L 181 de 04/07/1986.

Directiva 91/692/CEE do Conselho, de 23 de Dezembro de 1991, relativa à normalização e à racionalização dos relatórios sobre a aplicação de determinadas directivas respeitantes ao ambiente. Jornal Oficial L 377 de 31/12/1991.

EN 12457 (2002) *Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*. Parts 1 to 4, European Committee for Standardization (ed.), CEN, Brussels, Belgium.

Guerra, M. A. (2007) *Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da Indústria da Celulose*. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*. Universidade de Vila Viçosa, Minas Gerais, 70 pp.

Gulyurtlu, I., Lopes, H., Abelha, P., Cabrita, I., Oliveira, J. F. (2006) The Study of Partitioning of Heavy Metals During Fluidized Bed Combustion of Sewage Sludge and Coal. *Journal of Energy Resources Technology*, Volume 128, pp. 104-110.

Howard, J.R. (1983) *Fluidized Beds – Combustion and Applications*, ISBN 0 85334 177 X. Applied Science Publishers LTD, England. 379 pp.

Hurt, R., Sun, J., Lunden, M., (1998) A Kinetic Model of Carbon Burnout in Pulverized Coal Combustion. *Combustion and Flame*, Volume 113, Issues 1-2, April, pp. 181-197.

Kraft, D.L. (1998) Bubbling Fluid Bed Boiler Emissions Bark & Sludge. *TAPPI Engineering Conference*, Atlanta, 14-18 September, U.S.A., 6 pp.

Kunii, D., Levenspiel, O. (1991) *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann Title, second edition, 491 pp.

Lapa, N. (2004) *Contribuição para o estudo da ecocompatibilidade de novos materiais para a construção civil*. Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente, FCT, UNL, Monte de Caparica, 463 pp.

Lapa, N., Barbosa, R., Lopes, M.H., Mendes, B., Abelha, P., Gulyurtlu, I., Oliveira, J. F., (2007) Chemical and Ecotoxicological Characterization of Ashes Obtained from Sewage Sludge Combustion in a Fluidised Bed Reactor. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 147, pp. 175-183.

Lopes, H., Gulyurtlu, I., Abelha, P., Crujeira, T., Salema, D., Freire, M., Pereira, R., Cabrita, I. (2009) Particulate and PCDD/F emissions from coal co-firing with solid biofuels in a bubbling fluidised bed reactor. *Fuel*, Volume 88, pp. 2373-2384.

Metcalf & Eddy (1991) *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*. Mc-Graw-Hill International Editions 3ª Edição. Singapore,

Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A., Negro, C. (2009) Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, Volume 29, pp. 293-397.

Partanen, J., Backman, P., Backman, R., Hupa, M. (2005) Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: importance of calcium hydroxychloride. *Fuel*, Volume 84, Issues 12-13, pp. 1674-1684.

Regulamento (CE) nº 219/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho de 11 de Março de 2009.

Regulamento (CE) nº 1137/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 22 de Outubro de 2008.

Matos, C. S. (2007). *Valorização Energética Sustentável de Biomassa dos Resíduos Florestais da Mata Atlântica (Brasil)*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, FCT – UNL, Monte da Caparica, 151 pp.

Scott, G. M., Smith. A. (1995) Sludge characteristics and disposal alternatives for the pulp and paper industry. *International Environmental Conference*, Atlanta, 7-10 May, USA, 11 pp.

Vleeskens, J., Nandi, B. (1986) Burnout of coals: Comparative bench-scale experiments on pulverized fuel and fluidized bed combustion. *Fuel*, Volume 65, Issue 6, pp. 797-802.

Recursos da internet consultados

www.smeas-maia.pt/paginas/sis_aguas_residuais/compostagem.asp, site visitado a 17/07/2010
www.ine.pt, site visitado a 20/7/2010

ANEXOS

Síntese do enquadramento legal das operações de valorização agrícola de lamas

Tabela 37 – Evolução histórica do enquadramento legal da valorização agrícola de lamas

Ano	Regulamentação	Observações
1986	Directiva nº 86/278/CEE	Directiva relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração.
1991	Decreto-Lei nº 446/91	Estabelece o regime de utilização na agricultura de certas lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais.
1995	Decreto-Lei nº 310/95	Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos
1996	Portaria nº 176/96	Fixa valores limite de concentrações de metais pesados nos solos, nas lamas destinadas à agricultura e quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados com base numa média de 10 anos.
1996	Portaria nº 177/96	Fixa as regras sobre análise das lamas e dos solos.
1997	Decreto-Lei nº 239/97	Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos. Revoga o DL 310/95 de 20 de Novembro.
2005	Despacho conjunto nº 309-G/2005	Estabelece o procedimento do processo de licenciamento das operações de valorização agrícola de lamas.
2006	Decreto-Lei nº 118/2006	Aprova o regime jurídico a que fica sujeita a utilização agrícola das lamas de depuração, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 86/278/CE, do Conselho, de 12 de Junho, relativa à protecção do ambiente e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração, revogando o Decreto-Lei n.º 446/91, as Portarias nº 176/96 e 177/96 e o Despacho conjunto nº 309-G/2005.
2006	Declaração de Rectificação nº 53/2006	Rectificação do Decreto-Lei nº 118/2006.
2006	Decreto-Lei nº 178/2006	Aprova o regime geral da gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, e a Directiva n.º 91/689/CEE, do Conselho. Revoga o D.L. nº 239/97.
2009	Decreto-Lei nº 276/2009	Estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correcta utilização, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 86/278/CEE. Revoga D.L. 118/2006.

Síntese do enquadramento legal das operações de gestão de lamas

Tabela 38 – Legislação e regulamentação aplicável à actividade de gestão de lamas

Regulamentação e legislação	Descrição	Aplicabilidade
Directiva nº 86/278/CEE	Directiva relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração	Valorização agrícola
Directiva nº 1999/31/CE	Directiva relativa à deposição de resíduos em aterros	Deposição em aterro
Portaria nº 209/2004	Aprova a Lista Europeia de Resíduos	Valorização agrícola Compostagem Combustão
Decreto-Lei nº 178/2006	Aprova o regime geral da gestão de resíduos, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de e a Directiva n.º 91/689/CEE, do Conselho.	Valorização agrícola Compostagem Combustão
Portaria nº 1023/2006	Define os elementos que devem acompanhar o pedido de licenciamento das operações de armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos.	Valorização agrícola Compostagem
Portaria nº 50/2007	Aprova o modelo de alvará de licença para realização de operações de gestão de resíduos.	Valorização agrícola Compostagem
Decreto nº 173/2008	Estabelece o regime jurídico relativo à prevenção e controlo integrados da poluição, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2008/1/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Janeiro	Combustão
Decreto-Lei nº 276/2009	Estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, de forma a evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correcta utilização, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de Junho	Valorização agrícola

Tabela 39 – Regulamentação e legislação aplicável por actividade de gestão de lamas

Actividade	Regulamentação e legislação
Aterro	Directiva nº 1999/31/CE
Valorização agrícola	Directiva nº 86/278/CEE Portaria nº 209/2004 Decreto-Lei nº 178/2006 Portaria nº 1023/2006 Decreto-Lei nº 276/2009
Compostagem	Decreto-Lei nº 178/2006 Portaria nº 1023/2006
Combustão	Portaria nº 209/2004 Decreto-Lei nº 178/2006 Decreto nº 173/2008